Vorschriften zur Darstellung chemischer, pharmazeutischer und phytochemischer Präparate

II. Band
Organisch chemische Präparate

Von

Prof. Dr. C. A. Rojahn
Direktor des Institutes für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle

Herausgeber:

Die Deutsche Apothekerschaft
Akademie für pharmazeutische Fortbildung

1937

Deutscher Apotheker-Verlag Dr. Hans Hösel, Berlin W 15



Piererſche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co., Altenburg, Thür.

Vorwort

Es sei zunächst auf das Vorwort zum ersten Bande hingewiesen, das auch für den zweiten und dritten Band Geltung hat.

Um über den Inhalt des Büchleins einen besseren Überblick zu geben, als es durch ein alphabetisches Verzeichnis geschehen kann und beim Unterricht die Auswahl der Präparate zu erleichtern, habe ich den Stoff nach zwei Gesichtspunkten eingeteilt, erstens nach den „angewandten Arbeitsmethoden" (S. V) und zweitens nach „Verbindungsklassen" (S. XI). Da der im ersten Bändchen gemachte Versuch, die Präparate nach dem Grade der Schwierigkeit zu ordnen, Anklang gefunden hat, ist auch im vorliegenden Teil bei der Zusammenstellung der Methoden in römischen Ziffern (I—V) die Schwierigkeit der Präparate angegeben, wobei wieder die sehr leichten mit I, leichte mit II, mittelschwere mit III, schwere mit IV und die sehr schweren mit V gekennzeichnet werden. Die in dieser Zusammenstellung außerdem angegebenen arabischen Ziffern geben die Seitenzahlen des Buches an.

Um obige Zusammenstellung auch für den nicht pharmazeutisch vorgebildeten Chemiker verständlicher zu machen, wurden hier im allgemeinen die gebräuchlichen deutschen chemischen Bezeichnungen gewählt, die nur pharmazeutisch angewendeten Präparate jedoch mit der pharmazeutischen Bezeichnung gebracht; also z. B. Glykokoll oder Mandelsäure, aber Hydrargyrum salicylicum oder Bismutum oxyjodogallicum.

In dem am Schluß des Buches befindlichen alphabetischen Inhaltsverzeichnis wurde jedoch sowohl die deutsche als auch die pharmazeutische Nomenklatur berücksichtigt, wobei die pharmazeutischen Namen durch Fettdruck hervorgehoben sind.

Ich habe mich bemüht, ausprobierte Darstellungsvorschriften für alle in der Apotheke benutzten chemischen Arzneistoffe und Reagenzien zu bringen, nur einige wenige, die nur im großen herzustellen sind, oder für die keine brauchbaren Vorschriften vorhanden sind, mußten fortbleiben. Dafür wurden andererseits aber

auch einige Präparate aufgenommen, die entweder didaktisch besonders interessant sind, als Ausgangsmaterial für die gebrachten pharmazeutischen Präparate dienen oder als moderne Reagenzien (z. B. Dinitrophenylhydrazin, Dimedon, Dichlorphenolindophenol, Pikrolonsäure, Anthrachinonsulfursaures Kalium, Xanthydrol, Methylumbelliferon usw.) heute ausgedehnte Anwendung finden.

Ich stehe auf dem Standpunkt, daß auch im Apothekenlaboratorium moderne Methoden mehr als bisher berücksichtigt werden sollten.

Um den Umfang der ja hauptsächlich als Vorschriftensammlung gedachten Bände möglichst klein zu halten, wurden theoretische Erklärungen bei den Präparaten nur ganz kurz, meist formelmäßig gebracht. Vielfachen Anregungen entsprechend soll jedoch später in einem vierten Bändchen als Ergänzung für den Unterricht ein ausführlicherer, theoretischer Teil folgen, der nicht nur die chemische Seite der Arzneimittelsynthese berücksichtigen, sondern auch pharmakologische Notizen bringen soll.

Zum Schluß möchte ich auch hier die schon im ersten Bande ausgesprochene Bitte wiederholen, mir für Änderungen, Verbesserungen, Erweiterungen usw. Vorschläge zu machen, die ich gerne annehmen werde.

Halle, Dezember 1937. **Prof. Dr. C. A. Rojahn**

Einteilung nach Arbeitsmethoden

Einteilung nach Verbindungsklassen *)

I. Acyclische Verbindungen

1. Kohlenwasserstoffe und Helogenderivate derselben

Aethylenbromid	Aethyljodid	Bromoform	Methyljodid
Aethylenchlorid	Allyljodid	Chloroform	
Aethylbromid	Amylen	Jodoform	

2. Alkohole und Aether

Aethylaether	Aluminiumaethylat	Azetonchloroform (Chloreton)	Glykol
Alkohol absolut	Amylenhydrat		Glyzerinmono-chlorhydrin
Allylalkohol			

3. Aldehyde

Azetaldehyd	Chloralformamid	Formaldehyd	Paraformaldehyd
Chloral	Chloralhydrat	Metaldehyd	Paraldehyd

4. Ketone

Azeton	Benzalazeton		

5. Karbonsäuren und Derivate derselben

a) Säuren

Adipinsäure	Ameisensäure	Krotonsäure	Traubensäure
Akonitsäure	Chloressigsäure	Iso-Baldriansäure	Mesoweinsäure

b) Salze gewöhnlicher Säuren

Ammon. oxalic.	Hydrargys. olein.	Theobrom. natr. acetic.	
Bismut. valerian.	Natrium acetic.	Zinc. acetic.	
Cuprum acetic.	Plumbum acetic.	Zinc. stearin.	
Hydrarg. acet. oxydat.	„ acet. tribas.	Zinc. valerian.	
Hydrarg. acet. oxydulat.	„ stearin.		

c) Salze von Oxycarbonsäuren

Bismut. citric.	Ferrum citric. ammon.	Kal. Natr. tartar.	Natrium citric.
Calc. gluconic.	Hydrargyr. lactic.	Lithium citric.	Tartar. stibiat.
„ lactic.	Kalium citric.	Magnes. citric.	
Cuprum citric.	„ tartaric.	Mangan. lactic.	

*) Die nur pharmazeutisch benutzten Stoffe sind mit ihrem gebräuchlichen lateinischen Namen bezeichnet.

d) Ester

Amylazetat	Amylnitrit	Azetessigester	Essigester
			Malonester

e) Säurechloride

Azethylchlorid	Bromisovaleryl-chlorid	Isovalerylchlorid	

f) Säureamide, Säureanilide

Azetamid	Azetanilid	Laktylphenetidin	Phenazetin

g) Säureanhydrid

Essigsäureanhydrid			

h) Harnstoff und Harnstoffderivate

Barbitursäure	Bromisovalerianyl-harnstoff	Harnstoff	Harnstoffwasser-stoffperoxyd
Biuret	Dulcin	Harnstoffnitrat	Thiosinamin
			Urethan

6. Aminocarbonsäuren

Alanin	Glykokoll	Hippursäure	

7. Amine

Taurin			

8. Organische Schwefelverbindungen

Allylsenföl	Taurin	Thiosinamin	

II. Isocyclische Verbindungen (Aromatische Verbindungen)

1. Kohlenwasserstoffe sowie deren Halogen- und Nitroderivate

Naphtalin	Dinitrobenzol	Dinitrochlorbenzol	Benzotrichlorid (bei Benzoesäure)
Nitrobenzol	Dinitrobrombenzol (bei Dinitrophenyl-hydrazin)	Benzalchlorid	

2. Oxyverbindungen (Alkohole, Phenole und Derivate)

p-Aminophenol (bei Phenazetin)	p-Clorphenol	Guajakol	Pyrogallol
Anisol	Dichlorphenolindo-phenol	Guajakolkarbonat	Pyrogalloltriazetat
Benzonaphthol	Dijoddithymol	Hydrochinon	Resorzin
Benzylalkohol	Dimedon	s. Naphthol	Tribromphenol
Bismut. tribrom-phenylic.	Dulcin	Nerolin	Vanillin
		Nitrophenol	Veratrol
		Phenol	
		Phlorogluzin	
		Pikrinsäure	

3. Aldehyde

Benzaldehyd	Dimethylamino-	Salizylaldehyd	Vanillin
	benzaldehyd		Zimtaldehyd

4. Ketone

Azetophenon	Benzalazeton	Chinon	

5. Carbonsäuren und deren Derivate

Ammon. bencoic	Benzoylperoxyd	Natrium bencoic	Zimtsäure
Benzoesäure	Calcium bencoic	Natrium cinnamyl.	
(bei Benzylalkohol)	Lithium bencoic	Nitrobenzoyl-	
Benzoylchlorid	Naphthol. benzoat	chlorid	
Benzylbenzoat			

6. Oxycarbonsäuren und deren Derivate

Azetylsalizylsäure	Calcium salicylic.	Methylsalizylat	Salizylsäure
Ammon. salicyl.	Calcium acetylo-	Hydrargyr. salicyl.	Natrium salicyl.
Amylsalizylat	salicylic.	Magnesium salicyl.	p. Oxybenzoesäure
Bismut. bitannic.	p. Chlorsalol	Mandelsäure	Phenylsalicylat
„ oxyjodogallic.	Lithium acetylo-	Mandelsäurenitril	Plumbum bitannic
„ subgallic.	salicyl.	Methyl. acetylo-	Theobromino-
„ subsalicylic.	„ salicylic.	salicyl.	natr.-salicyl.
			Zincum salicylic.

7. Aminoverbindungen, Hydrazine und Derivate

p. Aminophenol	Azetanilid	Dinitrophenyl-	Laktylphenetidin
(bei Phenazetin)	Benzidin	hydrazin	Phenazetin
Anilin	Dimethylamino-	Diphenylamin	Phenylhydrazin
Anilinsulfat	benzaldehyd	Hydrazobenzol	

8. Aminocarbonsäure

Anaesthesin			

9. Sulfosäuren und deren Derivate

Anthrachinonsulfo-	Flaviansäure	Natrium sulfo-	Sozojodolsäure
saures Natr.	Kalium sulfo-	carbolic.	Sulfosalizylsäure
Chloramin	guajacolic.	Natrium sulfo-	Sulfanilsäure
Diazobenzolsulfo-	Naphtalinsulfo-	salicylic.	
säure	saures Natr.		

III. Hydroaromatische Verbindungen

Borneol	Iso-Bornylchlorid	Kampfer	Menthon
Iso-Borneol	Bromkampfer	Kampferoxim	Pinenhydrochlorid
„ Bornylazetat	Camphen	Menthol valerian.	

IV. Heterocyclische Verbindungen

1. Sauerstoff als Ringglied

Cumarin
Eosin
Eosin-Ammon.
Fluoreszeïn
Methylumbelliferon
Phenolphtaleïn
Xanthydrol
Xanthon

2. Stickstoff als Ringglied

Barbitursäure
Chinin acetylosalicyl.
„ cinnamyl.
„ ferro citric.
„ hydrat
Chinin phenylchinolin-carbon.
Chinin salicyl.
„ tannic.
„ valerian.
Chinolin
Chinolin tartar.
Coffein
Diaethylbarbitursäure
Hexamethylentetramin
Isatin
Pikrolonsäure
Piperidin
Phenylchinolincarbonsäure
Phenyldimethylpyrazolon
Phenyl dimethylpyrazolon salicyl.
Phenylmethylpyrazolon
Pyrrol
Theobrom. natr. acet.
Theobrom. natr. salicyl.

V. Farbstoffe

Dichlorphenol indophenol
Dimethyl aminoazobenzol
Eosin
Eosin ammon.
Fluoreszeïn
Fuchsin
Indigo
Kongorot
Methylorange
Methylrot
Phenolphthaleïn

VI. Organische Arsen- und Quecksilberverbindungen

Natrium acetylarsanilicum
Hydrargyr. salicylic.

VII. Varia

Kunstharz

1. Acetanilidum

Azetanilid, Antifebrin



$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 = 135{,}08$

Ausgangsstoffe: 35 g Anilin (Präp. 54),
45 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
Tierkohle.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

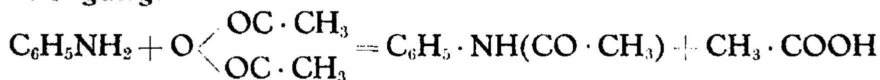
Ausführung: Man mischt in einem Erlenmeyerkolben 30 g des frisch destillierten Anilins (Kp. = 182°) mit 45 g Essigsäureanhydrid in der Kälte. Beim Durchschütteln steigt die Temp. der Mischung auf 120°; man setzt dann zwölf Tropfen konz. Schwefelsäure zu und läßt erkalten. Der erstarrte Kristallbrei wird abgesaugt und mit 600 ccm dest. Wasser kurz zum Sieden erhitzt, wobei Lösung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich das Azetanilid ab, das man auf einer Nutsche sammelt. Nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser reinigt man das Produkt durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle. Das Umkristallisieren wird so lange wiederholt, bis der F. 113—114° ist.

Ausbeute: Etwa 35 g.

Eigenschaften: Weiße, geruchlose, glänzende Kristallblättchen mit schwach brennendem Geschmack. F. 113—114°.

Prüfung: Nach dem DAB. 6, S. 1.

Vorgang:



$$C_6H_5NH_2 + O\langle{}^{OC \cdot CH_3}_{OC \cdot CH_3} = C_6H_5 \cdot NH(CO \cdot CH_3) + CH_3 \cdot COOH$$

Literatur: Arch. d. Ph. 1926, 323.

2. Acetonum

Azeton



$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = 58{,}05$

Ausgangsstoffe: 100 g Kalziumazetat (Präp. Nr. 152),
50 ccm Natriumbisulfitlösung,
50 ccm gesättigte Sodalösung.

Geräte: Retorte 500, Fraktionierkolben 50, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Man bringt das trockene zerriebene Kalziumazetat in die Retorte und verbindet diese mit einem Liebigkühler und einer gutgekühlten Vorlage. Die Retorte wird unter ständigem Bewegen des Brenners mit großer rußender Flamme, dann so lange mit starker Flamme, eventuell mit mehreren, erhitzt als noch etwas überdestilliert (Hand schützen!). Das Destillat wird mit der doppelten Menge einer konz. Natriumbisulfitlösung versetzt, wobei zunächst unter Erwärmen eine Lösung entsteht, aus der sich beim Abkühlen die Natriumbisulfitverbindung des Azetons in schönen Kristallblättchen ausscheidet. Diese werden abgesaugt, mit etwas Bisulfitlösung gewaschen, dann abgepreßt und in überschüssige gesättigte Sodalösung eingetragen. Das hierbei durch Zersetzung freiwerdende Azeton wird dann aus der wäßrigen Mischung abdestilliert. Aufgefangen wird zwischen 50—65°. Das Destillat wird mit etwas geglühtem Chlorkalzium getrocknet und nochmals destilliert.

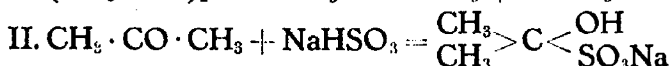
Ausbeute: 15—20 g.

Eigenschaften und Prüfung: Leicht bewegliche Flüssigkeit, Kp. 55—56°. DAB. 6, S. 2.

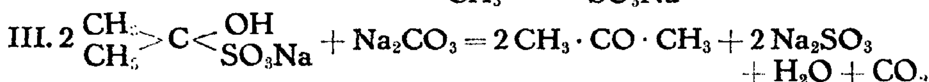
Vorgang:



$$\text{I. } (CH_3COO)_2Ca = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CaCO_3$$



$$\text{II. } CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NaHSO_3 = {CH_3 \atop CH_3} > C < {OH \atop SO_3Na}$$



$$\text{III. } 2\, {CH_3 \atop CH_3} > C < {OH \atop SO_3Na} + Na_2CO_3 = 2\, CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\, Na_2SO_3 + H_2O + CO_2$$

Literatur: H. I, 90.

3. Acidum acetylosalicylicum

Azetylsalizylsäure [Aspirin (E. W.)][1]

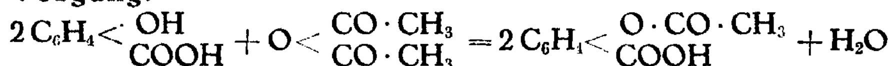


$$C_6H_4 < {O \cdot CO \cdot CH_3 \atop COOH} = 180{,}06$$

Ausgangsstoffe: 20 g Salizylsäure (Präp. 19),
40 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
etwa 100 ccm verd. Spiritus.

[1] Das auf diese Weise hergestellte Präparat darf natürlich nicht unter dem geschützten Namen abgegeben werden. Die Beifügung des E.-W.-Namens geschieht nur, um auf die chemische Gleichheit und die gemeinsamen Reaktionen aufmerksam zu machen. Die Darstellung der patentierten Präparate erfolgt vielleicht auch nach einer anderen Vorschrift!

Geräte: Becherglas 600, Saugflasche 100, mittlere Nutsche.
Dauer: 1 Tag (½).
Ausführung: 20 g Salizylsäure versetzt man in einem Erlenmeyerkolben (100) mit 40 g Essigsäureanhydrid und schüttelt gut durch, bis eine gleichmäßige Mischung entstanden ist. Nun werden 30 Tr. konz. Schwefelsäure zugegeben, wobei unter Erwärmung auf etwa 35° Lösung eintritt. Bald beginnt, unter gleichzeitiger Erhöhung der Temp. auf 45°, die kristallinische Abscheidung der Azetylsalizylsäure. Den Kristallbrei trägt man in 400 ccm Wasser ein. Man erhitzt kurz zum Sieden, wobei sich die Ausscheidung wieder auflöst und das überschüssige Azetanhydrid zerstört wird. Beim Abkühlen scheidet sich die Azetylsalizylsäure kristallinisch aus. Die Kristalle werden abgesaugt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Produkt wird, wenn der F. noch nicht stimmt, aus verd. Alkohol umkristallisiert.
Ausbeute: 25—26 g erstes Produkt.
Eigenschaften: Weiße Kristallnadeln oder -blättchen von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Löslich in 300 T. H_2O und 20 T. Äther. F. nicht unter 135°.
Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 9.
Vorgang:



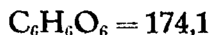
$$2\,C_6H_4{<}{}^{OH}_{COOH} + O{<}{}^{CO\cdot CH_3}_{CO\cdot CH_3} = 2\,C_6H_4{<}{}^{O\cdot CO\cdot CH_3}_{COOH} + H_2O$$

Die Abspaltung des Wassers wird durch die zugesetzte H_2SO_4 beschleunigt.
Literatur: Arch. d. Pharm. u. Ber. d. pharm. Ges. 1926, **264**, 232.
Anschlußpräparate: Calc. acetylosalic. 87, Lith. acetylosalic. 166, Chinin. acetylosalic. 94, Azetylsalizylsäure-Methylester 175.

4. Acidum aconiticum

Akonitsäure






CH—COOH
C—COOH $C_6H_6O_6 = 174{,}1$
CH_2—COOH

Ausgangsstoffe: 100 g krist. Zitronensäure,
100 g = 55 ccm konz. Schwefelsäure,
500 ccm Äther,
100 ccm Benzol,
35 ccm absolut. Alkohol.
Geräte: Langhalsrundkolben 500, Sandbad, 2 Erlenmeyerkolben 500, Saugflasche 250, kleine Nutsche, Scheidetrichter 500, Destillationskolben 250.

Dauer: 2 Tage.

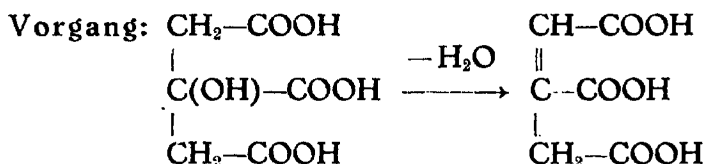
Ausführung: 100 g gepulverte Zitronensäure werden in dem Rundkolben mit einer aus 50 ccm Wasser und 55 ccm = 100 g konz. Schwefelsäure hergestellten verd. Schwefelsäure 6 Std. am Rückflußkühler auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und die Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Vol. (etwa ½ l) Äther in mehreren Portionen ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert und mit dem abdestillierten Äther das Ausschütteln in gleicher Weise noch zwei- bis dreimal wiederholt.

Als Rückstand der Ätherdestillation verbleibt die rohe Akonitsäure, die aus einem Gemisch von 100 ccm Benzol und 35 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 35—40 g.

Eigenschaften: Weiße Kristallblättchen, die bei 186° (191°) unter Zersetzung schmelzen.

Vorgang:



Die zugesetzte Schwefelsäure bewirkt die Abspaltung des Wassers.

Literatur: Hentschel, J. prakt. Chem. (3) 35 (1887) 205; V. II, 126; Fittig, Annalen der Chemie 314, 15.

5. Acidum aminoaceticum

Aminoessigsäure, Glykokoll



Ausgangsstoffe:

100 g Chloressigsäure (Präp. 8),
1000 ccm Ammoniakflüssigkeit, etwa 25%ig (D. 0,910),
150 g krist. Kupfersulfat,
200 ccm Natronlauge (15%ig),
(etwa 300 ccm Alkohol),
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Stehkolben 1000, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (¼).

Ausführung: Man löst die Chloressigsäure in 35 ccm Wasser und läßt die Lösung bei 15° in 1 l Ammoniakflüssigkeit unter gutem

Schütteln einfließen. Den Kolben läßt man verstopft 24 Std. stehen und dampft dann unter dem Abzug auf dem Drahtnetz bis zum vollständigen Verschwinden des Ammoniakgeruches ein. Die rückständige Lösung kocht man in einem Kolben mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, das man durch Versetzen einer Lösung von 150 g krist. Kupfersulfat in 550 ccm Wasser mit 200 ccm 15%iger Natronlauge und Dekantieren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Die tiefblaue Glykokoll-Kupferlösung dampft man zur Kristallisation ein oder noch besser, man verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne, löst den Rückstand in etwa 200 ccm Wasser und versetzt die klare Lösung mit 200 ccm Alkohol. Es fällt nahezu alles Glykokollkupfer aus. Nach 24 Std. saugt man ab, wäscht nacheinander mit 60-, 80- und 90%igem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion (vom beigemischten NH_4Cl) und bis zum farblosen Abfließen des Alkohols, was gewöhnlich zusammenfällt, aus.

Um aus dem Cu-Salz das Glykokoll zu gewinnen, löst man das Salz in Wasser, setzt etwas frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd hinzu, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht einige Min., worauf sich das CuS gut absetzt. Man saugt ab, wäscht mit heißem H_2S-haltigem Wasser aus, bis eine Probe des Filtrates beim Kochen mit Kupferoxyd farblos bleibt. Aus dem Filtrat kristallisiert das Glykokoll nach dem Einengen in farblosen Kristallen. Nur als letzte Mutterlauge bleibt ein geringer sirupöser Rest. Manchmal enthalten die Kristalle eine kleine Menge einer Ammoniakverbindung. In diesem Falle kocht man die Lösung mit Ätzkalk bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches, fällt den gelösten Kalk genau mit Ammoniumkarbonat und dampft zur Kristallisation ein.

Ausbeute: 30—40 g.

Eigenschaften: Monokline Kristalle von süßem Geschmack, die bei 228° sich bräunen und bei 232—236° mit dunkler Purpurfarbe schmelzen. Löslich in 4,3 T. kaltem Wasser, in 930 T. Alkohol (92 Vol.-%), unlöslich in absol. Alkohol. Die wäßrige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief rot und durch $CuSO_4$ tief blau gefärbt.

Vorgang: $Cl \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,NH_3 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + NH_4Cl$

Um die Bildung von Glykolsäure zu vermeiden, ist es notwendig, mit einem großen Überschuß von NH_3 zu behandeln. Es muß beim Zusatz der Chloressigsäure gut gerührt oder geschüttelt werden, damit das gebildete Glykokoll der Einwirkung der Chloressigsäure entzogen wird, da sonst leicht eine Veränderung stattfindet. Der Zusatz des $Al(OH)_3$ dient dazu, die Abscheidung des CuS in gut filtrierbarer Form zu befördern.

Bemerkung: Glykokoll ist ein wichtiger Baustein der Eiweißstoffe. Es vereinigt sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu Salzen.

Literatur: E. II, 478.

Anschlußpräparat: Hippursäure 13.

6. Acidum adipinicum

Adipinsäure



$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_6H_{10}O_4 = 146,1$

Ausgangsstoffe: 30 g Zyklohexanol,
60 g krist. Natriumkarbonat,
etwa 75 g konz. Salzsäure,
135 g Kaliumpermanganat.

Geräte: 5-l-Kolben bzw. 5-l-Filterstutzen, 1-l-Porzellanschale, kleine Nutsche und Saugflasche.

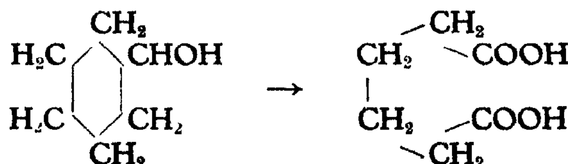
Dauer: 4—5 Tage (½).

Ausführung: Man löst 60 g krist. Natriumkarbonat in 500 ccm Wasser, gibt 30 g Zyklohexanol und darauf unter häufigem Umschütteln oder besser unter Turbinieren eine Lösung von 135 g Kaliumpermanganat in 2,5 l Wasser allmählich hinzu. Nach 3 Tagen wird abgesaugt, das Filtrat auf 250 ccm eingeengt, mit Salzsäure (etwa 15 ccm 38%ig) neutralisiert und noch mit 60 g 38%iger Salzsäure versetzt. Die Adipinsäure scheidet sich in kleinen weißen Kristallen aus, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet werden.

Ausbeute: Etwa 30—32 g.

Eigenschaften: F. = 151°. Sehr schwer löslich in Äther und H_2O. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

Vorgang: Das Zyklohexanol oder Hexahydrophenol =

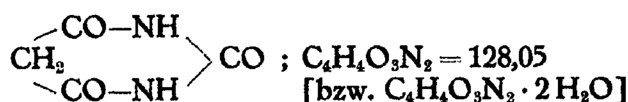


erleidet durch die Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Ringspaltung. Hierbei werden die endständigen Atomgruppen in Karboxylgruppen umgewandelt.

Literatur: Ber. d. D. chem. Ges. 1908, 41, 575.

7. Acidum barbituricum

Barbitursäure, Malonylharnstoff



Ausgangsstoffe: 40 g Malonester (Präp. 169),
5,8 g Natrium,
125 ccm absol. Alkohol,
15 g Harnstoff (Präp. 93),
75 ccm Alkohol,
19 ccm rauch. Salzsäure (D 1,19).

Geräte: Rundkolben 500, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

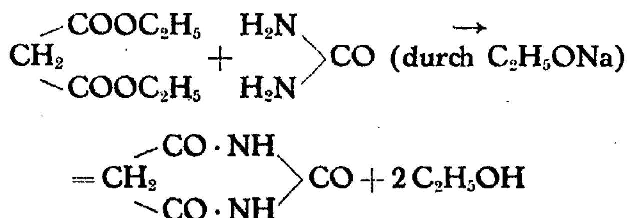
Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Man versetzt in einem Rundkolben (500) 40 g Malonester mit einer getrennt bereiteten Lösung von 5,8 g Natrium in 125 ccm absol. Alkohol, dann mit einer Lösung von 15 g Harnstoff in 75 ccm heißem Alkohol (mit der man zunächst den Kolben, in dem das Alkoholat bereitet war, nachspült), und kocht das ganze 7 Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Die entstandene breiige Masse wird mit 200 ccm heißem Wasser und 19 ccm rauch. Salzsäure versetzt und unter Rühren bis zur vollständigen Lösung erhitzt, worauf sich beim Erkalten die Barbitursäure als Kristallmehl abscheidet. Am nächsten Tage wird abfiltriert und die Substanz bei 100° getrocknet.

Ausbeute: Etwa 20 g.

Eigenschaften: Farblose Prismen mit 2 Mol. Kristallwasser. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Vorgang:



Literatur: V. 1937, 229.

8. Acidum chloraceticum

Mono-Chloressigsäure



$CH_2Cl \cdot COOH = 94{,}5$

Ausgangsstoffe: 150 g Eisessig,
12 g roter Phosphor,
Chlorgas (Präp. 187 i. anorg. Teil).

Geräte: Fraktionierkolben 250—300, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 2—3 Tage (½).

Ausführung: In eine Mischung von 150 g Eisessig und 12 g rotem Phosphor, die sich in einem mit Einleitungsrohr und Rückflußkühler verbundenem tariertem Kolben (300—500) befindet und auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt wird, leitet man an einem möglichst hellen Orte, am besten in direktem Sonnenlicht, trocknes Chlor ein, bis das Gewicht um mehr als die Hälfte zugenommen hat. Der Verlauf der Chlorierung hängt wesentlich von der Belichtung ab. Die Reaktion ist beendet, sobald eine Probe beim Abkühlen durch Eiswasser und Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Im Sommer genügt hierfür eintägiges Einleiten von Chlor, während an trüben Wintertagen dieses noch einen zweiten Tag fortgesetzt werden muß. Zur Abscheidung der Chloressigsäure wird das Reaktionsprodukt aus einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Kühlrohr destilliert und die zwischen 150—200° übergehenden Teile in einem Becherglase gesondert aufgefangen. Diese kühlt man dann unter Reiben mit einem Glasstabe in Eiswasser und saugt den erstarrten Teil schnell ab, wobei man die lockeren Kristalle mit Porzellanspatel oder Pistill fest zusammenpreßt. Das Absaugen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst die Chloressigsäure durch die warme Luft schmilzt. Das Filtrat destilliert man nochmals und verfährt mit der Fraktion 170—200° wieder wie eben beschrieben. Schließlich werden die gesammelten festen Anteile nochmals destilliert, wobei die reine Chloressigsäure bei 186° übergeht.

Ausbeute: Wechselnd, 80—125 g.

Eigenschaften: Farblose, leicht zerfließliche, rhombische Tafeln oder weiße, aus feinen Nadeln bestehende Kristallmassen, in der Kälte fast geruchlos, erwärmt von erstickendem, zu Tränen reizendem Geruch. Greift die Haut stark an, man sei also recht vorsichtig. In H_2O, Alkohol und Äther löslich. F. etwa 62—63°. Kp. 186°.

Vorgang: $CH_3COOH + Cl_2 = CH_2Cl \cdot COOH + HCl$

Die Substitution wird durch das Sonnenlicht katalysiert.

Literatur: G. 124; H. I, 110.

Anschlußpräparat: Malonester 169.

9. Acidum cinnamylicum

Zimtsäure



$C_6H_5CH = CH \cdot COOH = 148{,}1$

Ausgangsstoffe: 20 g Benzaldehyd (Präp. 66),
30 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
10 g Natriumazetat, geschmolzen (Präp. 186),
Salzsäure.

Geräte: Ölbad, Chlorkalziumrohr, Wasserdampfdestillationsvorrichtung.

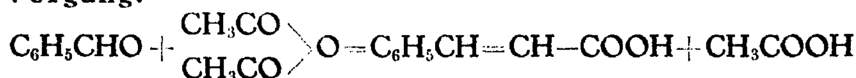
Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: 20 g Benzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid, beide frisch destilliert, werden mit 10 g gepulvertem frisch entwässertem Natriumazetat am Rückflußkühler in einem Rundkölbchen (100) 12—16 Std. im Ölbade auf 180° erhitzt. Der Kühler wird mit einem abwärtsgerichteten Chlorkalziumrohr geschlossen. Dann gießt man noch heiß in 250 ccm Wasser, treibt mit Wasserdampf den unveränderten Benzaldehyd und die Essigsäure vollständig über, neutralisiert den Rückstand heiß mit trockener Soda und filtriert heiß durch ein angefeuchtetes Faltenfilter von öligen Schmieren ab. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von konz. Salzsäure die Zimtsäure ausgefällt, nach dem Erkalten abgesaugt, aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert und einige Tage lang bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 17 g.

Eigenschaften: Monokline Säulen (aus Alkohol). F. 133°, Kp. 300°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkali und Chloroform.

Vorgang:



$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \!\! > O = C_6H_5CH = CH - COOH + CH_3COOH$$

Literatur: Hc. 157; V. 1937, II, 598.

Anschlußpräparat: Natr. cinnanyl. 187.

10. Acidum crotonicum

α — Krotonsäure



$CH_3 \cdot CH = CH - COOH = 86$

Ausgangsstoffe: 50 g Paraldehyd (Präp. 196),
20 g Malonsäure,
20 g Pyridin,

etwa 500 ccm Äther,
Ligroin,
Eis.

Geräte: U-Chlorkalziumrohr, Vorstoß, Saugflasche 250, Fraktionierkolben 200.

Dauer: 4 Tage (½).

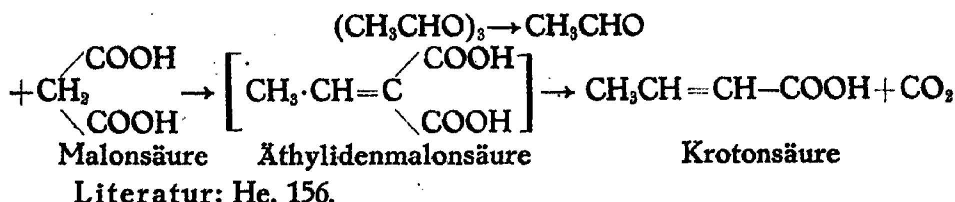
Ausführung: Man stellt folgende Apparatur zusammen: Ein Rund- oder Stehkolben von 100—200 ccm Inhalt wird mit einem schräg aufwärts gerichteten Liebigkühler verbunden. Am oberen Ende schließt man mit einem Glasrohr ein großes Chlorkalzium-U-Rohr an und verbindet das andere Ende desselben mit einem senkrecht abwärts gerichteten Rohr und mittels Stopfen mit dem weiten Teile eines Vorstoßes, wie er zum Beispiel beim Absaugen von Gooch-Tiegeln benutzt wird. Das freie Ende des Vorstoßes, der nötigenfalls mit einem Stück Glasrohr verlängert wird, führt man durch einen Stopfen bis beinahe auf den Boden einer 250-ccm-Saugflasche. Der Rundkolben kommt auf ein Wasserbad, und die Vorlage (Saugflasche) wird in einer Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt. In dem Kolben erhitzt man 50 g Paraldehyd mit ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Der dabei entstehende Azetaldehyddampf geht durch den Kühler, dessen Wasserzufuhr man abstellt, damit sich der Wasserinhalt auf 20—30° erwärmt, wird durch das Chlorkalziumrohr getrocknet und in der Vorlage in 60 ccm trockenem Äther aufgefangen. Der unveränderte Paraldehyd fließt zurück. Am Ansatzrohr der Vorlage darf kein starker Aldehydgeruch wahrnehmbar sein, andernfalls muß besser gekühlt werden.

Zu dieser ätherischen Aldehydlösung gibt man 26 g zerriebene Malonsäure sowie 20 g Pyridin und läßt mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr 2 Tage in Eiswasser, weiterhin 1 Tag bei Zimmertemp. stehen. Unter CO_2-Entwicklung geht die Malonsäure in Lösung. Man destilliert den Äther ab, erhitzt den flüssigen Rückstand noch etwa 5 Min. auf dem Wasserbade, versetzt ihn mit möglichst wenig kalter, verd. HCl bis zur sauren Reaktion, setzt NaCl oder $CaCl_2$ zu und schüttelt mindestens 5mal mit je 75—100 ccm Äther aus. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt die Krotonsäure zurück. Sie wird aus Ligroin umkristallisiert.

Ausbeute: 12—13 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Prismen, F. 72°, Kp. 185°. Löslich in 12 T. H_2O und heißem Ligroin.

Vorgang: Durch H_2SO_4 wird der Paraldehyd entpolymerisiert, wodurch Azetaldehyd entsteht. Dieser gibt bei Anwesenheit von Pyridin unter CO_2-Entwicklung mit Malonsäure die Krotonsäure.



$$(CH_3CHO)_3 \rightarrow CH_3CHO$$

$$+ CH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \rightarrow \left[CH_3\cdot CH{=}C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}\right] \rightarrow CH_3CH{=}CH{-}COOH + CO_2$$

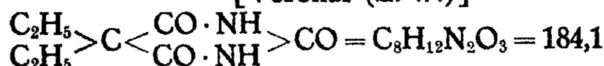
Malonsäure — Äthylidenmalonsäure — Krotonsäure

Literatur: He. 156.

11. Acidum diaethylbarbituricum

Diäthylbarbitursäure, Diäthylmalonylharnstoff

[Veronal (E. W.)][1]



$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}C{<}\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO = C_8H_{12}N_2O_3 = 184{,}1$$

I. Monoäthylmalonester

Ausgangsstoffe: 50 g Malonester (Präp. 169),
113 ccm absol. Alkohol,
38 g Äthylbromid (Präp. 28),
150 ccm Äther.

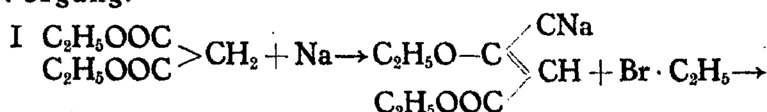
Geräte: Rundkolben 250, Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1 Tag (1/2).

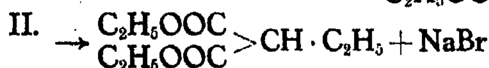
Ausführung: In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben löst man 6,9 g sauber geschnittenes Natrium in 113 ccm absol. Alkohol auf. Das erkaltete Äthylat wird dann allmählich mit 50 g Malonester versetzt, wobei sich Na-Malonester abscheidet. Dann wird in kleinen Anteilen unter gutem Durchschütteln 38 g Äthylbromid hinzugegeben und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, was nach etwa 2 Std. der Fall ist. Nun destilliert man den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade im Vakuum bei etwa 40–50° ab. Der Rückstand wird mit 50 ccm Wasser und 100 ccm Äther versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Flüssigkeit nochmals mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Der Ester geht bei 206—208° über.

Ausbeute: Etwa 45 g.

Vorgang:



$$\text{I}\quad \frac{C_2H_5OOC}{C_2H_5OOC}{>}CH_2 + Na \rightarrow C_2H_5O{-}C\begin{cases}CNa\\CH\end{cases}C_2H_5OOC + Br\cdot C_2H_5 \rightarrow$$



$$\text{II.}\quad \rightarrow \frac{C_2H_5OOC}{C_2H_5OOC}{>}CH\cdot C_2H_5 + NaBr$$

Literatur: Ga. 1936, 253.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

II. Diäthylmalonester

Ausgangsstoffe: 40 g Äthylmalonester,
35 g Jodäthyl (Präp. 32),
80 ccm Alkohol,
4,9 g Natrium,
150 ccm Äther.

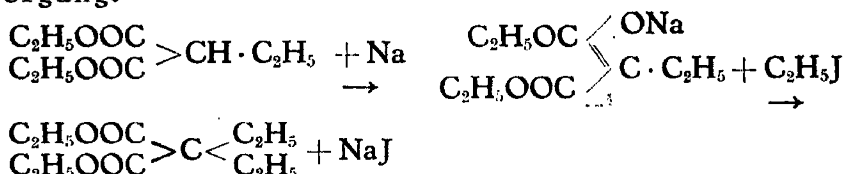
Geräte: Wie bei I.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man stellt wie beim vorigen Versuch aus 4,9 g Natrium und 80 ccm Alkohol eine Äthylatlösung her, gibt 40 g Äthylmalonester und dann in kleinen Anteilen 35 g Jodäthyl hinzu. Das Gemisch wird dann etwa 2 Std. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die Mischung nicht mehr alkalisch reagiert. Es wird weiter wie beim vorigen Versuch aufgearbeitet. Der Diäthylmalonester destilliert zwischen 221—223°.

Ausbeute: Etwa 30—35 g.

Vorgang:



III. Diäthylbarbitursäure

Ausgangsstoffe: 25 g Diäthylmalonester,
7,5 g Harnstoff (Präp. 93),
5,75 g Natrium,
150 ccm absol. Alkohol,
etwa 50 ccm 80%igen Alkohol.

Geräte: Rundkolben 250, Ölbad, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: In einem Rundkolben (250) werden 25 g Diäthylmalonester und 7,5 g Harnstoff in 75 ccm absol. Alkohol gelöst. Zu dieser am Rückflußkühler leicht siedenden Flüssigkeit werden eine frisch bereitete Auflösung von 5,75 g Natrium in 75 ccm absol. Alkohol auf einmal hinzugesetzt. Darauf wird das Ganze auf dem Wasserbade 6 Std. lang erhitzt und zur Beendigung der Reaktion noch 1½ Std. im Ölbade auf 115° erhitzt. Das trübe Gemisch, in dem ein feines Pulver suspendiert ist, wird in einem Becherglas vorsichtig bis zur Kongobläuung mit verd. Salzsäure versetzt. Dann wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Der gelbe Rückstand wird alsdann mit 200 ccm Wasser ausgekocht, schnell filtriert

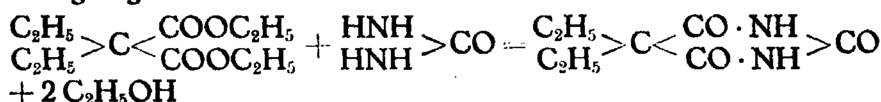
und das Filtrat mit verd. Salzsäure versetzt, solange noch eine Trübung auftritt. Es scheiden sich bald Kristalle aus, die sich beim Stehen des Becherglases in Eiswasser noch bedeutend vermehren. Nach einiger Zeit wird abgenutscht und nochmals, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle, aus 80%igem Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 8–12 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle v. F. 190–191°. Schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 17.

Vorgang:



$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}+\begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}>CO=\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$$
$$+2\,C_2H_5OH$$

Literatur: Annalen der Chemie **204**, 138.

12. Acidum formicicum

Ameisensäure

$HCOOH = 46{,}02$

Ausgangsstoffe: 200 g kristallisierte Oxalsäure,
15 g wasserfreies Glyzerin.

Geräte: Retorte 500, Sandbad oder Baboblech, Fraktionierkolben 200–250.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Zunächst stelle man sich durch Erhitzen von Glyzerin in einer Porzellanschale auf etwa 250° möglichst wasserfreies Glyzerin her.

Hiervon bringt man 15 g in eine geräumige Retorte, dann 200 g Oxalsäure und verbindet mit einem Liebigkühler. Nun erhitzt man langsam mehrere Std. in einem Sandbade oder auf einem Baboblech und fängt 120 ccm Destillat in einem vorgelegten Meßzylinder auf. Zur Vermeidung der Bildung von Akrolein und Allylalkohol mäßigt man gegen Ende der Destillation das Erhitzen — man zieht die Retorte etwas aus dem umgebenden Sande heraus — und destilliert nicht mehr als 120 ccm ab. Es resultiert eine 50–54%ige Ameisensäure, die durch Rektifikation aus einem kleinen Fraktionierkolben von etwa beigemengter Oxalsäure zu reinigen ist. Man titriert schließlich die erhaltene Säure und verdünnt sie mit Wasser auf den vom DAB. vorgeschriebenen Gehalt von 25%. Die Einstellung kann auch mit Hilfe der Dichtebestimmung geschehen. Die 25%ige Säure hat die D = 1,057–1,060.

Ausbeute: Etwa 240 g 25%ige Säure.

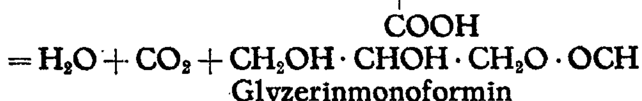
Eigenschaften: Klare, farblose, stechend riechende, mit H_2O und Alkohol in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit.

Prüfung: DAB. 6, S. 18.

Vorgang:



I. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle COOH}{|}}$



$= H_2O + CO_2 + CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2O \cdot OCH$
Glyzerinmonoformin



II. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2O \cdot OCH + HOH$ (Kristallwasser der Oxalsäure) $= CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + HCOOH$

Nunmehr kann das zurückgebildete Glyzerin wieder mit der Oxalsäure reagieren.

Literatur: Altes Manual.

13. Acidum hippuricum

Hippursäure



$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH = 179$

Ausgangsstoffe: 5 g Glykokoll (Präp. 5),
20 g Benzoylchlorid (Präp. 70),
etwa 30 ccm 30%ige Natronlauge,
etwas Äther, konz. Salzsäure.

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche, 100-ccm-Stöpselflasche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

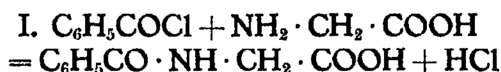
Ausführung: Schotten-Baumannsche Reaktion: Man löst in einer 100-ccm-Stöpselflasche das Glykokoll in 25 ccm Wasser, setzt 30 ccm 30%ige Natronlauge zu und schüttelt mit 20 g (etwa 2½ Mol.) Benzoylchlorid, das man in kleinen Anteilen zugibt, kräftig durch, wobei man dafür sorgt, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Wenn der Geruch des Benzoylchlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, säuert man mit konz. Salzsäure bis zur Kongobläuung an, läßt einige Std. stehen, saugt den Kristallbrei ab und befreit das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen durch möglichst wenig Äther von beigemengter Benzoesäure. Die zurückbleibende Hippursäure wird dann aus möglichst wenig heißem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 10—11 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Prismen, F. 188°, geruchlos, löslich in 600 T. kaltem, leicht in heißem H_2O und in Alkohol.

Beim Kochen mit Säuren und Alkalien tritt Spaltung in die Komponenten ein.

Vorgang:



$$\text{I. } C_6H_5COCl + NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + HCl$$



II. das überschüssige $C_6H_5COCl + NaOH = C_6H_5COONa + HCl$

Bemerkung: Die Hippursäure kommt im Harn der Pflanzenfresser, zum Beispiel im Rinderharn, zu 2—3% vor. Gewinnung aus Pferdeharn siehe Teil III, Präp. 35.

Literatur: G. 1936, 274; H. I, 119.

14. Acidum iso-valerianicum

Iso-Baldriansäure



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH \cdot CH_2 \cdot COOH = C_5H_{10}O_2 = 102{,}1$$

Ausgangsstoffe: 80 g Gärungsamylalkohol (Kp. 128—132°),
190 g Kaliumpermanganat,
20 g Natronhydrat,
200 ccm Äther,
Eis.

Geräte: Filtrierstutzen 2000, Tropftrichter 100, Rührwerk, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 200, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1—2 Tage (½).

Ausführung: Man löst im Filtrierstutzen 20 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser, gibt etwa 400 g gut zerkleinertes Eis, 190 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat und dann unter gutem dauerndem Rühren aus einem Tropftrichter im Verlaufe von 1½ Std. 80 g frisch destillierten Amylalkohol (Kp. 128—132°) hinzu. Dabei darf die Temp. nicht über 21° steigen, was durch Zugabe von Eis erreicht wird. Man rührt noch 1 Std. weiter, saugt dann den Braunstein ab und wäscht diesen mit heißem Wasser, bis eine Probe des Waschwassers beim Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten der ätherischen Lösung auf einem Uhrglase keinen Geruch nach Baldriansäure mehr zeigt. Dann wird das gesamte Filtrat zunächst auf dem Drahtnetze, dann auf dem Wasserbade auf etwa 200 ccm eingedampft und nochmals filtriert. Das Filtrat wird im Scheidetrichter mit verd. Schwefelsäure (16%ig) angesäuert (Kongopapier), die sich oben absetzende Baldriansäure abgetrennt und die wäßrige Flüssigkeit 4mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt,

um auch die letzten Reste der Baldriansäure zu gewinnen. Die mit der abgetrennten Säure vereinigte ätherische Lösung wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Baldriansäure fraktioniert. Kp. 172—177°. Bis 172° geht eine wäßrige Säure über, die zweckmäßigerweise nochmals ausgeäthert wird.

Ausbeute: Etwa 80 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Schweißgeruch. Kp. 175°.

Vorgang: $3\,(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + 4\,KMnO_4$
$= 4\,MnO_2 + H_2O + 4\,KOH + 3\,(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

Literatur: Schw. 88.

Anschlußpräparate: Isovalerylchlorid 150, α-Bromisovalerylchlorid 85, Bromural 86, Bism. valerian. 79, Chinin. valerian. 101, Menthol. valerian. 172, Zinc. valerian. 236.

15. Acidum p-oxybencoicum

p-Oxybenzoesäure



$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \cdot 3 \\ OH \quad \cdot 1 \end{matrix} = 138{,}05$$

Ausgangsstoffe: 60 g Kaliumsalizylat.

Geräte: Rundkolben 250, Thermometer, Ölbad, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Kaliumsalizylat, das man sich nötigenfalls ex tempore durch Neutralisation von Salizylsäure mit Kalilauge und Eindampfen zur Trockne herstellt, wird 1½ Std. im Ölbade auf 240° (Badtemp.) erhitzt. Dann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, filtriert, und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausfallende braune Kristallmasse wird bis zur Entfärbung und Erreichung des richtigen F. nochmals aus möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 20—25 g.

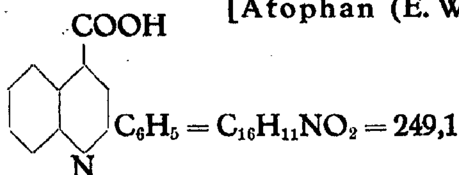
Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 213°, wenig löslich in kaltem, besser in heißem H_2O, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Vorgang: Umlagerung der ortho-Oxybenzoesäure (Salizylsäure) in die para-Oxybenzoesäure. Diese Umlagerung findet nur beim Erhitzen des Kaliumsalzes, nicht des Natriumsalzes, statt.

Literatur: Organic Syntheses 1934, **14**, 48—50.

16. Acidum 2-phenyl-chinolin-4-carbonicum

2-Phenylcinchoninsäure
[Atophan (E. W.)][1]



Ausgangsstoffe: 15 g Isatin (Präp. 149),
12 g Azetophenon (Präp. 61),
60 g Kalilauge (33%ig) = 20 g Kalihydrat,
verd. Essigsäure.

Geräte: Rührwerk, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

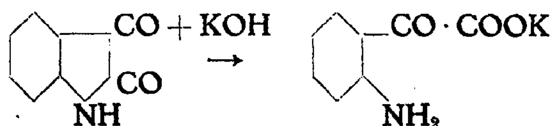
Ausführung: 15 g Isatin werden in einem Becherglas mit 12 g Azetophenon und 60 g Kalilauge auf dem Wasserbade mit einem Rührwerk 20 Std. erwärmt, wobei die Masse vorübergehend fest und dann wieder flüssig wird. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man mit 500 ccm lauwarmen Wassers und filtriert gegebenenfalls von braunen Flecken ab. Das klare, rote Filtrat wird vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert, wobei kurz vor dem Neutralpunkt nochmals von den ausgeschiedenen bräunlichroten Flocken, die aus Isatin neben wenig Atophan bestehen, abfiltriert wird. Schließlich wird die klare Flüssigkeit mit einem geringen Überschuß von verd. Essigsäure versetzt. Dabei fällt die 2-Phenyl-chinolin-4-Karbonsäure gelb aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus, löst in 20%iger Sodalösung, filtriert und fällt wieder mit verd. Essigsäure aus. Weiterhin kann man aus heißem, verd. Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisieren oder zwecks Ausfällung die alkoholische Lösung in Wasser einlaufen lassen. F. 212—213°.

Ausbeute: 20—22 g.

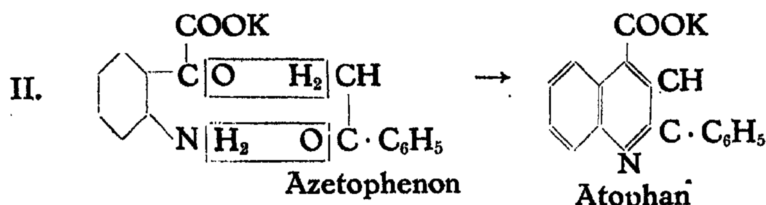
Eigenschaften: Gelblichgraues, kristallinisches Pulver. F. 209 bis 210°. Geschmack bitter, unlöslich in H_2O. Löslich in je 30 T. siedendem Weingeist, Azeton oder Essigäther, schwer löslich in Benzol, Chloroform und in Äther, ebenso in verd. Alkalien und Säuren.

Prüfung: DAB. 6, S. 27.

Vorgang: I.



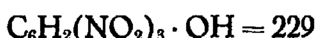
[1] Siehe Fußnote S. 2.



Literatur: Privatmitteilung von Prof. Feist, Göttingen.
Anschlußpräparat: Chinin. phenylchinolcarbon. 98.

17. Acidum picrinicum

Acid. picronitricum, Pikrinsäure



$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH = 229$

Ausgangsstoffe: 20 g Phenol (Präp. 198),
20 g konz. Schwefelsäure,
20 g rohe konz. Salpetersäure (D = 1,4),
20—30 g rauch. Salpetersäure.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 20 g Phenol werden unter schwachem Erwärmen in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen in sehr kleinen Portionen in ein Becherglas (250) mit 60 g konz. Salpetersäure (D = 1,4) eingetragen, wobei große Mengen roter Stickoxyde entweichen. Zur Vollendung der Reaktion wird 2 Std. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich allmählich die Flüssigkeit aufhellt und sich oftmals ein dunkelgelbes Öl von Dinitrophenol ausscheidet. Um letzteres vollständig in Pikrinsäure überzuführen, wird das Gemisch mehrfach mit etwas rauch. Salpetersäure (Vorsicht!) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis schließlich eine klare braune Flüssigkeit entstanden ist und eine Probe der Lösung, mit Wasser verdünnt, gelbe Kristalle abscheidet, die in kochendem Wasser rückstandslos gelöst werden müssen. Dann wird die Flüssigkeit in 500 ccm kaltes Wasser gegossen, wobei sich die Pikrinsäure in hellgelben Blättchen abscheidet. Sie werden abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, dann aus möglichst wenig kochendem Wasser umkristallisiert und bei gelinder Wärme getrocknet.

Ausbeute: 36—40 g.

Eigenschaften: Hellgelbe Kristallnadeln, verpuffen beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen. Löslich in 86 T. kaltem, leicht in siedendem H_2O und in Weingeist, Äther oder Benzin.

Vorgang:



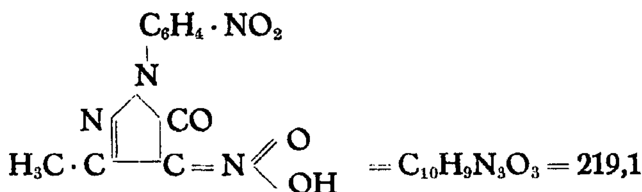
I. $C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_4(OH)SO_3H + H_2O$

II. $C_6H_4(OH)SO_3H + 3\,HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3OH + 2\,H_2O + H_2SO_4$

Literatur: F. 50; B. I, 284.

18. Acidum picrolonicum

Pikrolonsäure, Dinitromethylphenylpyrazolon



$= C_{10}H_9N_3O_3 = 219{,}1$

Ausgangsstoffe: 25 g 1 Phenyl 3-Methylpyrazolon (Präp. 201),
67,5 ccm Salpetersäure, 99,5%ig (!),
Essigsäure (33%ig),
Eis.

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man stellt sich zunächst eine 90%ige Salpetersäure (D = 1,495) her, indem man 67,5 ccm der 99,5%igen, sogenannten Valentiner Salpetersäure auf 75 ccm unter Kühlung mit Wasser verdünnt. Diese Säure bringt man in einen ½-l-Kolben und gibt, indem man den Kolben von außen gut mit Eiswasser kühlt, in Portionen von je etwa 1 g 25 g des Pyrazolons hinzu. Es löst sich in der Säure mit dunkelbrauner Farbe, und das jedesmalige Eintragen ist von einer kräftigen Reaktion begleitet, deren Ablauf man unter tüchtigem Umschütteln abwartet, ehe man weitere Substanz zufügt. Auf diese Weise kann man die Temp. zwischen 10 und 15° halten.

Ist die Säure mit Pyrazolon gesättigt (nach Zusatz von etwa 12,5 g), so beginnt eine reichliche Kristallisation. Doch kann man bei häufigem Umschütteln unbeschadet den Rest des Pyrazolons wie oben zugeben. Die Kristalle, die den Salpetersäureester der Pikrolonsäure darstellen, werden über Glaswolle abgesaugt, zuerst mit schwächerer Salpetersäure, dann mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Das fein zerriebene Rohprodukt wird zwecks Verseifung mit der sechsfachen Menge 33%iger Essigsäure auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln bis auf 60° erwärmt. Die in der Flüssigkeit suspendierten gelbbraunen Kristalle färben sich nach und nach gelbgrünlich und das Rohprodukt verschwindet, während eine flockige Kristallmasse die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach 20—40 Min. ist die Verseifung vollendet. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser nach.

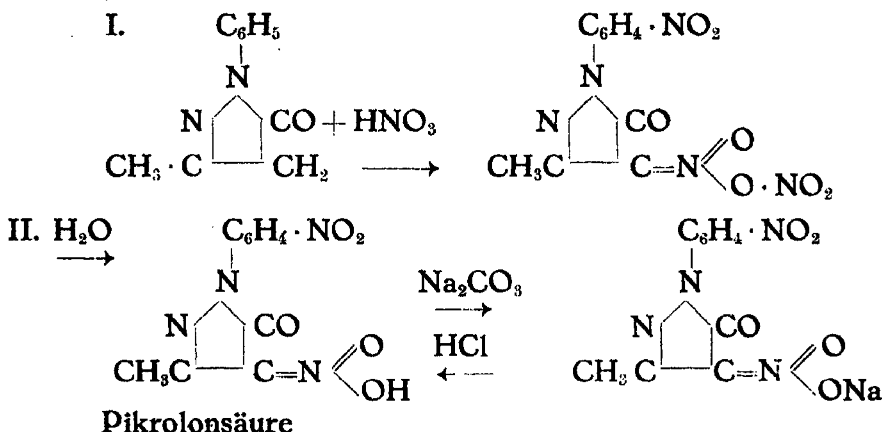
Die weitere Reinigung dieser rohen Pikrolonsäure erfolgt über das Na-Salz. Hierzu verreibt man sie mit konz. Sodalösung, wobei sie sich unter Aufbrausen in das gelbe Na-Salz verwandelt. Nach einiger Zeit saugt man ab und kristallisiert aus verd. Alkohol (1:3)

um. Dieses reine Salz wird durch Erwärmen mit 20%iger Salzsäure zerlegt, wobei sich die Pikrolonsäure als gelbes, mehliges Pulver abscheidet, das abgesaugt und tüchtig mit Wasser nachgewaschen wird.

Ausbeute: 14–18 g.

Eigenschaften: Gelbes, mehliges Pulver. F. bei raschem Erhitzen 124° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Eine alkoholische Lösung von Pikrolonsäure ist ein vorzügliches Fällungsmittel für Alkaloide und andere Basen.

Vorgang:



Literatur: Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 112.

19. Acidum salicylicum

Salizylsäure


$C_6H_4(OH)COOH(1,2) = 138,05$

Ausgangsstoffe: 31 g krist. Phenol (Präp. 198),
13,5 g Ätznatron,
konz. Salzsäure, Eis.

Geräte: (Nickelschale), tubulierte Retorte (200), Ölbad, Kohlensäure Kipp, Porzellanmörser.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Kolbesche Salizylsäuresynthese. 13,5 g reines Ätznatron werden in einer Porzellan- oder zweckmäßiger in einer Nickelschale in 20 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren allmählich mit 31 g (⅓ Mol.) krist. Phenol versetzt. Man dampft auf dem Drahtnetze unter fortdauerndem Umrühren das Wasser ab, gegen Ende mit direkter leuchtender Flamme, die man dauernd unter der Schale hin und her bewegt. Sobald die einzelnen Teile

nicht mehr zusammenbacken, pulverisiert man die Masse schnell in einer trocknen Reibschale und erhitzt das feine Pulver nochmals so lange unter gutem Umrühren in der Nickelschale, bis es staubtrocken geworden ist. Das letzte Trocknen wird zweckmäßig im Vakuum vorgenommen. Völlige Trockenheit des Phenolates ist Voraussetzung für das Gelingen des Versuches. Am besten läßt man über Nacht im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und festem Ätzkali stehen. Dann wird das Phenolat in eine tubulierte Retorte (200) eingefüllt und diese so tief wie möglich in ein Ölbad eingetaucht. Man erhitzt dieses nun auf 110° und leitet bei dieser Temp. 1 Std. lang trockne Kohlensäure über das Phenolnatrium, wobei sich das Ende des Einleitungsrohres 1 cm über der Oberfläche des Phenolnatriums befinden soll. Im Verlaufe von 4 Std. steigert man unter fortwährendem Durchleiten eines nicht zu lebhaften CO_2-Stromes die Temp. allmählich auf 190°, so daß in jeder Std. eine Temp.-Erhöhung um etwa 20° eintritt, und erhitzt schließlich noch 1—2 Std. auf 200°. Während dieser Operation rührt man den Retorteninhalt mehrere Male mit einem Glasstabe um. Nach dem Erkalten gießt man den Kolbeninhalt aus dem Tubus in ein großes Becherglas, spült mehrmals mit Wasser nach und fällt die Salizylsäure durch viel konz. Salzsäure aus. Nachdem sie durch Eiskühlung kristallinisch geworden ist, saugt man ab, wäscht mit wenig Wasser und trocknet auf Ton. Zur Reinigung kristallisiert man aus 15—20 T. kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle mehrmals um.

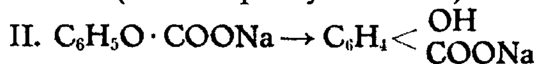
Zweckmäßiger ist es, die Säure mit auf 170—180° überhitztem Wasserdampf zu destillieren.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften: Leichte, weiße, nadelförmige, geruchlose Kristalle von süßlichsaurem, kratzendem Geschmack. F. 157°. Löslich in etwa 500 T. kaltem und in 15 T. siedendem H_2O; leicht in Alkohol, Äther, schwerer in fetten Ölen oder heißem Chloroform.

Prüfung: DAB. 6, S. 29.

Vorgang: I. $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O \cdot COONa$
(Natriumphenylkarbonat)



II. $C_6H_5O \cdot COONa \rightarrow C_6H_4 < {OH \atop COONa}$

Umlagerung in der Hitze.

Daneben bildet sich in untergeordnetem Maße die p-Verbindung. Bei Anwendung von K-phenolat ist diese aber merkwürdigerweise das Hauptprodukt.

Literatur: G. 1936, 247.

Anschlußpräparate: Sulfosalizylsäure 24, salizylsaure Salze 44—48, 167, Amyl. salicyl. 53, p-Chlorsalol 111, Hydrarg. salicyl. 145, Methyl. salicyl. 177, Salipyrin 202, Salol 204.

20. Acidum sozojodolicum

Dijod-paraphenolsulfosäure, Sozojodolsäure



$C_6H_2J_2OH \cdot SO_3H \cdot 3\,H_2O = 480$

und deren Salz:

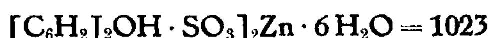
21. Kalium sozojodolicum



$C_6H_2J_2OH \cdot SO_3K = 463$

sowie:

22. Zincum sozojodolicum



$[C_6H_2J_2OH \cdot SO_3]_2Zn \cdot 6\,H_2O = 1023$

Ausgangsstoffe:
10,6 g p-Phenolsulfonsaures Kalium,
7,2 g jodsaures Kali (Präp. 48: anorg. Teil),
11,0 g Jodkali,
22 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
Kaliumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.
Dauer: 1 Tag.

I. Kaliumsalz

Ausführung: Man löst das phenolsulfosaure Kalium in 80 ccm Wasser und 22 ccm konz. Salzsäure und fügt allmählich 2 Atome Jod in Form einer gemischten Lösung von 7,2 g jodsaurem Kali in 100 ccm H_2O und 11 g Jodkali in 10 ccm H_2O hinzu. Es scheidet sich feinverteiltes Jod aus, das nach kurzem kräftigem Schütteln wieder verschwindet. Nach einiger Zeit scheiden sich lange weiße Nadeln ab. Nachdem die Jodlösung vollständig zugefügt und die Jodfärbung verschwunden ist, macht man mit Kaliumkarbonat schwach alkalisch, wobei sich die ausgeschiedenen Nadeln wieder lösen und fällt durch tropfenweisen Zusatz von verd. Salzsäure das Kaliumsalz der Sozojodolsäure wieder aus. Man filtriert hin und wieder ab, um sich von der vollständigen Ausfällung zu überzeugen.

Ausbeute: 22–23 g.

Eigenschaften: Farblose, prismatische Kristalle, schwer löslich in H_2O, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

II. Sozojodolsäure

Zur Darstellung der Säure geht man am besten über das Bariumsalz. Man löst 20 g des Kaliumsalzes in der eben ausreichenden

Menge heißen Wassers und versetzt mit einer warmen Lösung von 6,5 g Bariumchlorid in 15 ccm Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das Bariumsalz aus, es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 18 g. Nun löst man das Ba-Salz heiß in möglichst wenig Wasser und fällt vorsichtig mit verd. Schwefelsäure das $Ba^{\cdot\cdot}$ aus, wobei man einen Überschuß möglichst vermeidet. Nötigenfalls nimmt man diesen wieder mit einer kleinen Menge des vorher zurückgestellten Sozojodol-Ba fort. Das Filtrat wird alsdann auf ein geringes Vol. eingedampft und zur Kristallisation in den Exsikkator gestellt.

Ausbeute: Aus 18 g Ba-Salz etwa 14—15 g Säure.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, leicht löslich in H_2O, Weingeist und Glyzerin. Über H_2SO_4 verlieren sie ihr Kristallwasser. F. 120°.

III. Zinksalz

Man löst entweder 10 g der krist. Sozojodolsäure in etwa 100 ccm Wasser oder man benutzt direkt einen Teil der nach dem Ausfällen des $Ba^{\cdot\cdot}$ oben erhaltenen Sozojodolsäurelösung nach entsprechender Verdünnung oder Konzentration. Diese Lösung wird mit etwa 1,0 g feinem Zinkoxyd einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis fast alles gelöst ist, noch heiß filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Es wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Einengung und Zusatz von Alkohol noch einige Gramm des Zinksalzes.

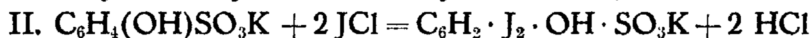
Ausbeute: Etwa 8—9 g.

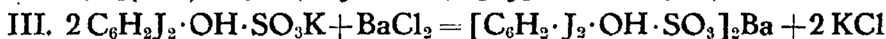
Eigenschaften: Farblose Nadeln, geruchlos, löslich in 25 T. H_2O oder 2 T. Weingeist. Die wäßrige Lösung rötet Lackmuspapier.

Prüfung: Die wäßrige Lösung darf nicht verändert werden durch a) verdünnte H_2SO_4 ($Ba^{\cdot\cdot}$), b) nach Zusatz von NH_3 bis zur Auflösung des zuerst entstehenden Niederschlages durch $BaCl_2$ ($ZnSO_4$ oder andere Sulfate).

Vorgang:


I. $2\,KJO_3 + 4\,KJ + 12\,HCl = 6\,JCl + 6\,KCl + 6\,H_2O$


II. $C_6H_4(OH)SO_3K + 2\,JCl = C_6H_2 \cdot J_2 \cdot OH \cdot SO_3K + 2\,HCl$


III. $2\,C_6H_2J_2 \cdot OH \cdot SO_3K + BaCl_2 = [C_6H_2 \cdot J_2 \cdot OH \cdot SO_3]_2Ba + 2\,KCl$

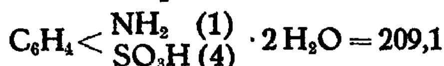

IV. $[C_6H_2J_2 \cdot OH \cdot SO_3]_2Ba + H_2SO_4 = 2\,C_6H_2 \cdot J_2 \cdot OH \cdot SO_3H + BaSO_4$


V. $2\,C_6H_2J_2OH \cdot SO_3H + ZnO = [C_6H_2 \cdot J_2 \cdot OH \cdot SO_3]Zn + H_2O$

Literatur: Friedl. **2**, 510; J. pr. Ch. (2), **37**, 215; H. I, 1558.

23. Acidum sulfanilicum

Sulfanilsäure, p-Aminobenzolsulfosäure



$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ SO_3H\ (4) \end{matrix} \cdot 2\,H_2O = 209{,}1$$

Ausgangsstoffe: 23 g Anilin (Präp. 54),
75 g konz. Schwefelsäure,
Eis.

Geräte: Rundkolben 250, Öl- oder Heißluftbad, Thermometer, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

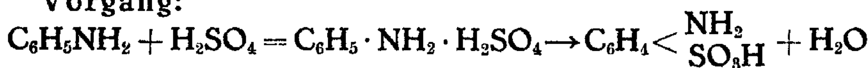
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einem trockenen Rundkolben (250) werden 23 g Anilin in 75 g konz. Schwefelsäure (98%ig), besser noch in eine 8—10%ige anhydridhaltige Säure, langsam eingetragen. Dann wird der Kolben so lange in einem Öl- oder Heißluftbad auf 180° (Thermometer im Kolben) erhitzt, bis eine herausgenommene kleine Probe auf Zusatz von Natronlauge keine Öltröpfchen von Anilin mehr abscheidet (4—6 Std.). Alsdann wird der Kolbeninhalt unter Rühren auf feinzerkleinertes Eis gegossen, wobei sich die Sulfanilsäure meistens in fast weißen Kristallen abscheidet, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Ist die zunächst abgeschiedene Säure stark gefärbt, so empfiehlt es sich, sie in möglichst wenig heißer, sehr verd. Natronlauge zu lösen, durch Kochen mit Tierkohle zu entfärben, das Filtrat einzuengen und durch Zusatz von konz. Salzsäure die Sulfanilsäure abzuscheiden. Diese kann dann nochmals aus Wasser umkristallisiert werden. Getrocknet wird auf dem Wasserbade.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose, feste rhombische Tafeln, die an der Luft verwittern. Schwer in H_2O löslich, verkohlen beim Erhitzen auf 280—300°, ohne vorher zu schmelzen. DAB. 6, S. 791.

Vorgang:



$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} + H_2O$$

Literatur: U. 184; He. 32; F. 16.

Anschlußpräparate: p-Diazobenzolsulfosäure 115, Methylorange 178.

24. Acidum sulfosalicylicum

Sulfosalizylsäure



$$C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H)\ 2,1,4 = 218$$

Ausgangsstoffe: 30 g Salizylsäure (Präp. 19),
etwa 80— 85 g Schwefelsäure,
140—160 g Bariumkarbonat.

Geräte: Rundkolben 100, Filtrierstutzen 2000, Saugflaschen 100 und 1000, große und kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man erhitzt im Rundkolben 30 g Salizylsäure mit 75 g konz. Schwefelsäure 6 Std. lang im Ölbade auf 160°, gießt nach dem Abkühlen die Mischung in 1 l Wasser, neutralisiert die Lösung mit einem Überschuß von Bariumkarbonat (140—160 g), erwärmt zum Vertreiben der Kohlensäure, dekantiert, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und dampft schließlich das Filtrat ziemlich weit ein, bis sich das Ba-Salz der Sulfosalizylsäure ausgeschieden hat. Dieses saugt man ab, trocknet an der Luft und wiegt. Alsdann löst man wieder in Wasser und fügt pro Gramm Ba-Salz je 0,16 g konz. Schwefelsäure bzw. die entsprechende Menge einer verd. Säure zu. Man filtriert ab, prüft das Filtrat durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure auf Ba-Freiheit und dampft, wenn das der Fall ist, zur Kristallisation ein. Umzukristallisieren unter Zusatz von Tierkohle aus wenig heißem Wasser.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose, lange dünne Nadeln, F. 120°. Leicht löslich in H_2O und Alkohol. Die wäßrige Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine burgunderrote Färbung, sie fällt Eiweiß und dient daher in 20%iger Lösung als gutes Reagens hierauf.

Vorgang:



$$C_6H_4(OH)(COOH) + H_2SO_4 = C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H) + H_2O$$

Die Trennung von der überschüssigen H_2SO_4 geschieht über das im Gegensatz zu $BaSO_4$ leicht in H_2O lösliche Ba-Salz.

Literatur: H. I, 217.

Anschlußpräparat: Natr. sulfosalicyl. 188.

25. Äther und 26. wasserfreier Äther



$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 = 74{,}1$$

Ausgangsstoffe: 290 ccm Alkohol,
100 ccm konz. Schwefelsäure,
15 g Chlorkalzium.

Geräte: Weithalsiger Rundkolben 500, Tropftrichter 100, Thermometer (360°), Kugelkühler, Liebigkühler, Saugflasche 250, Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 250.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Der Kolben wird mit einem 3fach durchbohrten, gut gepreßten, hinterher mit Kollodiumlösung gedichteten Kork verschlossen. Durch die eine Bohrung wird ein Thermometer geführt, durch die zweite der Tropftrichter, dessen Ende kapillar aus-

gezogen und unten hakenförmig umgebogen ist und durch die dritte Bohrung ein U-förmig gebogenes Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem gut wirkenden senkrecht absteigenden Kugelkühler verbunden ist. Das untere Ende des Kühlers wird mittels Kork an eine Saugflasche (250) angeschlossen und dessen Saugansatz mit einem längeren Schlauch versehen, dessen anderes Ende über die Tischkante hängt, damit etwa entweichender Äther sich nicht entzünden kann. Die Saugflasche wird gut mit Eis gekühlt.

In dem Kolben werden 90 ccm Alkohol und hierzu vorsichtig unter Wasserkühlung unter Umschütteln 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Nachdem hierauf der Tropftrichter mit Alkohol beschickt ist in der Weise, daß auch das Rohr völlig gefüllt ist, wird der Apparat wieder zusammengesetzt. Es ist darauf zu achten, daß sowohl die Thermometerkugel, als auch die Spitze des Tropftrichters in die Flüssigkeit tauchen. Man erhitzt auf einem Drahtnetz auf 140° und läßt bei dieser Temp. den Alkohol langsam zutropfen. Der Zufluß und die Erhitzung wird so geregelt, daß die Temp. auf 140—145° bleibt. Der gebildete Äther destilliert fortlaufend über. Nachdem 200 ccm Alkohol zugeflossen sind, wird das Destillat im Scheidetrichter mit etwas Wasser und verd. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, kräftig durchgeschüttelt und getrennt. Der Äther wird in einem Erlenmeyerkolben mit 10—15 g Chlorkalzium getrocknet, durch ein trockenes Filter filtriert und aus dem Wasserbade vorsichtig fraktioniert, wobei an dem schräg absteigenden Liebigkühler zur Sicherheit wieder eine Saugflasche mit Schlauch angeschlossen wird. Kp. 35°.

Ausbeute: Etwa 200 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 39.

Vorgang:



I. $C_2H_5OH + HOSO_2OH = C_2H_5O \cdot SO_2OH + H_2O$

Äthylschwefelsäure



II. $C_2H_5O \cdot SO_2OH + C_2H_5OH = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2SO_4$

Literatur: U. 144.

Wasserfreier Äther

500 ccm gewöhnlicher Äther werden mit einer erkalteten Mischung von 40 ccm Wasser und 40 ccm konz. Schwefelsäure gut durchgeschüttelt, wobei der größte Teil des im käuflichen Äther enthaltenen Wassers und Alkohols von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Man trennt nach einigen Std. die beiden Schichten, gießt den Äther durch ein doppeltes Filter in eine dickwandige Flasche ab, preßt etwa 2 g dünnen Natriumdraht hinein (oder 5 g in Scheiben geschnittenes Metall) und verschließt das Gefäß mit einem mit

Chlorkalziumrohr versehenen Stopfen. Nach ungefähr 1—2 Std. hat die Wasserstoffentwicklung aufgehört, und man kann den wasserfreien Äther von dem unangegriffenen Natrium direkt abgießen oder abfiltrieren.

27. Aether aceticus

Aethylium aceticum, Äthylazetat, Essigsäureäthylester
Essigäther, Essigester


$CH_3COO \cdot C_2H_5 = 88,06$

Ausgangsstoffe: 400 ccm Eisessig,
450 ccm Alkohol,
50 ccm konz. Schwefelsäure,
40 g Kochsalz,
50 g Chlorkalzium,
Soda.

Geräte: Rundkolben 500, Tropftrichter 250, Ölbad, Scheidetrichter 1000, Fraktionierkolben 750.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Ein Rundkolben (500) wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Öffnung ein Tropftrichter und die andere ein spitzwinklig gebogenes Knierohr führt. Das Knierohr wird mit einem längeren schräg abwärts gerichteten Liebig-Kühler verbunden. Man bringt in den Kolben eine Mischung von 50 ccm Alkohol (96%ig) und 50 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzt in einem Ölbade auf 140°. Ist diese Temp. erreicht, dann läßt man aus dem Tropftrichter allmählich eine Mischung von 400 ccm Alkohol und 400 ccm Eisessig hinzufließen, und zwar in dem Maße, wie der gebildete Essigester überdestilliert. Das Destillat wird in offenem Kolben zur Entfernung der Essigsäure so lange mit etwa 125 ccm gesättigter Kochsalzlösung ($40 NaCl + 120 H_2O$) unter Zusatz von gepulverter Soda tüchtig geschüttelt, bis die obere Schicht blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Dann trennt man im Scheidetrichter, filtriert die obere Schicht durch ein trocknes Faltenfilter und schüttelt zur Entfernung von beigemischtem Alkohol mit 100 g einer 50%igen Chlorkalziumlösung durch. Dann wird wieder getrennt, die obere Schicht mit gekörntem Chlorkalzium getrocknet und aus dem Wasserbade fraktioniert.

Ausbeute: 450—500 g.

Eigenschaften: Farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenartigem erfrischendem Geruch. In Weingeist oder Äther in jedem Verhältnis, in H_2O wenig löslich. D = 0,896—0,900, Kp. 74—77°.

Prüfung: DAB. 6, S. 40.

Vorgang: I. $C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5OSO_3H + H_2O$
Äthylschwefelsäure

II. $CH_3COOH + C_2H_5OSO_2H = CH_3COOC_2H_5 + H_2SO_4$
Essigester

Die freiwerdende H_2SO_4 bildet nun mit dem Alkohol erneut Äthylschwefelsäure und diese wieder Essigester usw.

Literatur: Manuale, H. I, 311.

Anschlußpräparat: Azetessigester 31.

28. Aether bromatus

Äthylbromid, Bromäthyl

$C_2H_5Br = 108{,}96$

Vorschrift siehe DAB. 6, S. 41.

Anschlußpräparat: Phenazetin 197.

29. Aethylenum bromatum

Äthylenbromid, 1,2-Dibromäthan

$CH_2Br{-}CH_2Br = 188$

Ausgangsstoffe:

220 ccm Alkohol (96%ig),
450 g (= 260 ccm) konz. Schwefelsäure,
60 g Seesand oder 60 g entwässertes Aluminiumsulfat.

Geräte: Rundkolben 3000, Tropftrichter 250, dreifach tubulierte Woulffsche Flasche, drei Waschflaschen 250 ccm (eine mit Gummistopfen), Scheidetrichter 250—500, Fraktionierkolben 250.

Dauer: 1 Tag (½).

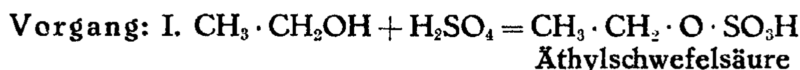
Ausführung: Eine frisch bereitete und am besten noch warme Mischung von 25 g (= 30 ccm) Alkohol und 150 g (= 90 ccm) konz. Schwefelsäure wird unter Zusatz von 60 g feinkörnigem Seesand oder ebensoviel entwässertem Aluminiumsulfat in einem großen Rundkolben von etwa 3 l Inhalt auf einem Asbestdrahtnetz oder auf einem Sandbade nicht zu stark erhitzt (auf 160°). Der Kolben trägt im sehr dicht sitzenden Korken ein Thermometer, das bis in die Flüssigkeit eintaucht, außerdem noch einen Tropftrichter und ein rechtwinkliges Ableitungsrohr. Das letztere wird mit den Vorlagen verbunden. Vor dem Aufsetzen des Korks füllt man das am Ende durch Ausziehen verjüngte Abflußrohr des Tropftrichters durch Aufsaugen aus einer Mischung von 190 ccm (= 150 g) Alkohol und 170 ccm (= 300 g) konz. Schwefelsäure.

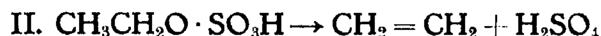
Sobald eine lebhafte Entwicklung von Äthylen eingetreten ist, läßt man aus dem Tropftrichter das Alkohol-Schwefelsäuregemisch zutropfen, unter steter Kontrolle der Temp. (kleine Flamme) und in dem Tempo, daß sich ohne starkes Aufschäumen ein regelmäßiger Strom von Äthylen entwickelt.

Das Gas wird zur Entfernung von Alkohol und Äther durch eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und zur Entfernung von schwefeliger Säure durch eine mit 15%iger Natronlauge gefüllte dreifach tubulierte Sicherheitsflasche geleitet. Im mittleren Tubus befindet sich ein 50 ccm langes Sicherheitssteigrohr. Dann gelangt das Gas in zwei nicht zu enge Waschflaschen mit je 25 ccm Brom, das Brom ist zur Verkleinerung des Verdampfungsverlustes mit einer 1 cm hohen Wasserschicht bedeckt. Die beiden Flaschen werden zur Kühlung in ein Gefäß mit kaltem Wasser eingestellt. Den Abschluß der Vorlagen bildet ein mit etwa 7,5%iger Natronlauge beschickter Erlenmeyerkolben. Das Zuleitungsrohr soll über der Natronlauge endigen; es wird mittels eingekerbten Korkstopfens im Kolben befestigt. Zum Verschluß der ersten beiden Waschflaschen nimmt man zweckmäßig Gummistopfen. Sobald das Brom entfärbt ist oder zum mindesten über dem braunroten Reaktionsprodukt keine Bromdämpfe mehr sichtbar sind, was normalerweise nach 2—3 Std. der Fall ist, löst man die Verbindung zwischen Kolben und Vorlagen. Das rohe Äthylenbromid wird dann in einem Scheidetrichter mit Wasser und Natronlauge durchgeschüttelt, bis es farblos geworden ist, und mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium wird es durch Destillation rektifiziert (Kp. 129—130°).

Ausbeute: 125—150 g.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende, neutrale Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, ziemlich leicht flüchtig. Kp. 129—130°. $D_{20°} = 2{,}170$. Unlöslich in H_2O, löslich in organischen Lösungsmitteln.


Vorgang: I. $CH_3 \cdot CH_2OH + H_2SO_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$
Äthylschwefelsäure


II. $CH_3CH_2O \cdot SO_3H \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2SO_4$


III. $CH_2{=}CH_2 + 2\,Br = CH_2Br{-}CH_2Br$

Man berechne, wieviel Alkohol für die zur Entfärbung des vorgelegten Broms notwendige Menge Äthylen theoretisch gebraucht wird und wieviel Liter Äthylengas dieser Menge Alkohol entspricht.

Literatur: G. 1936, 114; H. I, 280.

Anschlußpräparat: Glykol 134.

30. Aethylenum chloratum

Äthylenchlorid, 1,2-Dichloräthan



$CH_2Cl \cdot CH_2Cl = 99$

Ausgangsstoffe: 100 g gekörnter Braunstein,
150 g Kochsalz,
etwa 350 g konz. Schwefelsäure,
Äthylengas (Präp. 29),
10%ige Sodalösung.

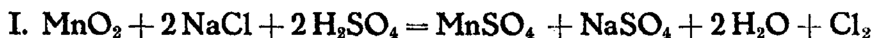
Geräte: Retorte mit Tubus 1000, Sandbad, langhalsiger Rundkolben 500, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 250.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man füllt eine in einem Sandbade stehende tubulierte Retorte zur Hälfte mit einem Gemisch von 100 g gekörntem Braunstein, 150 g Kochsalz und 450 g kalter verd. Schwefelsäure (200 ccm $H_2O + 250\,g\ H_2SO_4$) zur Hälfte an. In dem Tubus befestigt man mittels Korken ein Einleitungsrohr, das etwa 1 ccm in die Mischung eintaucht. Als Vorlage dient ein langhalsiger Kolben, der gut gekühlt wird. Man leitet nun Äthylengas durch das Glasrohr ein und erwärmt dabei die Retorte nur sehr schwach. Wenn die Umsetzung beendet ist, destilliert man unter Benutzung eines Kühlers durch stärkeres Erhitzen das Äthylenchlorid ab. Das erhaltene Produkt wird zuerst mit 10%iger Sodalösung, dann mit Wasser, dann mit konz. Schwefelsäure und schließlich wieder mit Wasser gewaschen (Äthylenchlorid bildet die untere Schicht!), mit Chlorkalzium getrocknet und nochmals fraktioniert. Beobachtet man die Vorsicht, daß man erst gegen Ende der Operation stärker erwärmt, so wird man während des ganzen Prozesses nicht von Chlordämpfen belästigt.

Eigenschaften: Farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. D 1,254—1,264, Kp. 84—86°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Vorgang:



I. $MnO_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + NaSO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$



II. $CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2Cl$

Literatur: H. I, 281.

31. Aethylium acetico aceticum

Aether acetio aceticus
Azetessigsäureäthylester, Azetessigester



$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 = 130$

Ausgangsstoffe:

250 g vollständig alkoholfreier Essigester (Präp. 27),
26 g Natrium-Metall,
70 g Eisessig,
gekörntes Chlorkalzium, absol. Äther, Kochsalz, Natriumkarbonat.

Geräte: Fraktionierkolben 500, Saugflasche 500, Rundkolben 1000, Ölbad, Scheidetrichter 500, Vakuumdestillationsvorrichtung mit Fraktionierkolben 200—250.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Für die Erlangung einer guten Ausbeute ist es unbedingt notwendig, die Darstellung in einem Tage zu beenden. Der gewöhnliche Essigester enthält noch zuviel freien Alkohol und wird von diesem befreit durch zweistündiges Stehenlassen über gekörntem Chlorkalzium. Die abgegossene oder abfiltrierte Flüssigkeit destilliert man kurz vor dem Gebrauch nochmals, indem man etwas Chlorkalzium in den Kolben bringt, aus dem Wasserbad ab. Der vorher getrocknete Kühler ist durch einen Kork mit der als Vorlage dienenden Saugflasche (500) verbunden. Man preßt 26 g von Krusten befreites Natrium durch die Natriumpresse in absol. Äther und bringt den Draht ohne weiteres in 250 g des wie oben vorbereiteten Essigesters, der sich in einem Literkolben befindet, auf ihn wird ein schräg gerichteter Rückflußkühler aufgesetzt. War der Essigester richtig behandelt, so darf er hierbei nicht sofort stürmisch aufsieden, vielmehr tritt erst allmählich Wasserstoffentwicklung und dann gelindes Sieden ein. Nach 10 Min. bringt man den Kolben in ein schwach angeheiztes Ölbad, dessen Temp. man so reguliert, daß der Essigester nur mäßig siedet, und erhitzt das Gemisch so lange, bis alles Natrium gelöst ist, was etwa 3 Std. Zeit erfordert. Allzulanges Kochen schädigt die Ausbeute. Man beendigt den Prozeß unbeschadet kleiner Natriumreste möglichst frühzeitig. Die warme Flüssigkeit versetzt man unter stetem Umschütteln so lange mit einer Mischung von 70 ccm Eisessig und 80 ccm Wasser, bis sie eben sauer reagiert. Man fügt dann zu der Flüssigkeit das gleiche Vol. kalt gesättigter Kochsalzlösung (1:3) und trennt die untere wäßrige Schicht von der oberen durch Ablassen im Scheidetrichter. Man schüttelt nochmals mit wenig kalt gesättigter Natrium-

bikarbonatlösung durch, läßt diese ab und destilliert jetzt den überschüssigen Essigester aus einem mit Thermometer und absteigendem Kühler verbundenen Kolben mit rußender Flamme ohne Anwendung eines Drahtnetzes ab. Sobald das Thermometer 95° anzeigt, hört man mit dem Erhitzen auf und unterwirft den Rückstand der Destillation im Vakuum unter Benutzung eines kleinen Wasserkühlers und einer drehbaren Vorlage mit mehreren Kölbchen. Das Erhitzen geschieht bei einem Druck unterhalb 16 mm im Wasser-, sonst im Ölbade. Nachdem geringe Mengen Essigester und Wasser übergegangen sind, wird die Temp. bald konstant, und die Hauptmenge des Azetessigesters geht innerhalb eines Grades über. Im Kolben bleibt ein beim Erkalten kristallisierender Körper: Dehydrazetsäure.

Siedepunkte für verschiedene Drucke: 71°/12,5 mm, 74°/14 mm, 79°/18 mm, 88°/29 mm, 94°/45 mm, 97°/59 mm, 100°/80 mm.

Ausbeute: 55—60 g.

Eigenschaften: Farblose, eigenartig obstartig riechende Flüssigkeit. Kp. 180—182° (nicht ganz unzersetzt). Wenig löslich in H_2O, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Vorgang:

I. Essigester reagiert in einer Enolform:

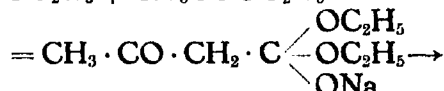


$$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_2=C(OH)\cdot OC_2H_5$$

II. Dieses Enol bildet ein Na-Salz:

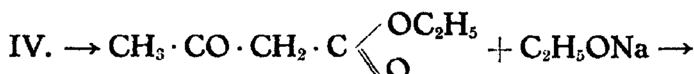
$CH_2{=}C(ONa)OC_2H_5$ welches ein zweites Mol. Ester aufnimmt.

III. $CH_2{=}C(ONa)OC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5$

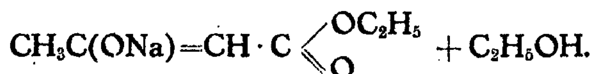


$$= CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C\begin{cases}OC_2H_5\\ OC_2H_5\\ ONa\end{cases}\rightarrow$$

Unter Abspaltung von Na-Alkoholat und unter Salzbildung mit dem zum Enol umgelagerten Azetessigester bildet sich schließlich Natriumazetessigester.

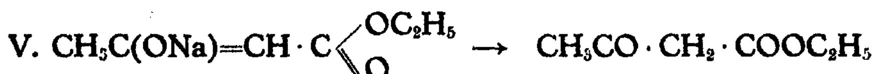


$$\text{IV.}\rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C\begin{cases}OC_2H_5\\ O\end{cases} + C_2H_5ONa\rightarrow$$



$$CH_3C(ONa){=}CH\cdot C\begin{cases}OC_2H_5\\ O\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Durch Ansäuern mit Essigsäure wird aus dem Na-Enolat der Azetessigester frei unter Rückverwandlung in die Ketoform.



$$\text{V.}\ CH_3C(ONa){=}CH\cdot C\begin{cases}OC_2H_5\\ O\end{cases}\rightarrow CH_3CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$$

Literatur: G. 1936, 250, 256.

Anschlußpräparate: Phenylmethylpyrazolon 201, Pikrolonsäure 18, Antipyrin 201, β-Methylumbelliferon 180.

32. Aethylium jodatum

Äthyljodid, Jodäthyl

$C_2H_5J = 155{,}96$

Ausgangsstoffe: 10 g roter Phosphor,
60 ccm 96%iger Alkohol,
100 g resublim. Jod,
verd. Natronlauge,
geschmolzenes Kalziumchlorid.

Geräte: Rundkolben 250, Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man übergießt in einem Rundkolben (250) 10 g trockenen, roten Phosphor mit 60 ccm 96%igem Alkohol und trägt in das mit Eiswasser gekühlte Gemisch 100 g gepulvertes Jod in kleinen Partien innerhalb 1 Std. ein. Den mit einem Uhrglas bedeckten Kolben schüttelt man noch wiederholt um und läßt über Nacht stehen. Man destilliert dann das Jodäthyl mit vorgelegtem Kühler aus dem Wasserbad ab. Das braune Destillat ist wiederholt kurz mit verd. Natronlauge zu schütteln, bis es farblos geworden. Nach darauffolgendem zweimaligem Waschen mit je 50 ccm kaltem Wasser trocknet man 24 Std. über geschmolzenem, in kleine Stücke zerschlagenem Kalziumchlorid. Man filtriert und rektifiziert durch Destillieren aus dem Wasserbad; das zwischen 71 und 73° Übergehende ist reines Äthyljodid. Zur Farbloserhaltung setzt man 1 Tr. Hg zu.

Ausbeute: Etwa 100 g.

Eigenschaften: Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, Kp. 72°, unlöslich in H_2O, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Vorgang: $5\,C_2H_5OH + P + 5\,J = 5\,C_2H_5J + H_3PO_4 + H_2O$

Literatur: Liebigs Annalen 1863, 126, 250; V. 1937, II, 19.

33. d-l-Alanin

α-Aminopropionsäure

$CH_3CH(NH_2) \cdot COOH = C_3H_7O_2N = 89{,}1$

Ausgangsstoffe: 13,2 g Azetaldehyd (Präp. 58),
100 ccm Äther,

18 g Ammoniumchlorid,
20 g Natriumzyanid,
100 ccm konz. Salzsäure,
200 ccm Alkohol, vergällt,
100 ccm absol. Alkohol,
50 g Bleioxyd,
3 g Silberkarbonat,
Schwefelwasserstoff, Eis.

Geräte: Fraktionierkolben 250, Vakuumabdampfvorrichtung, Schüttelmaschine, Seltersflasche mit Bügelverschluß.

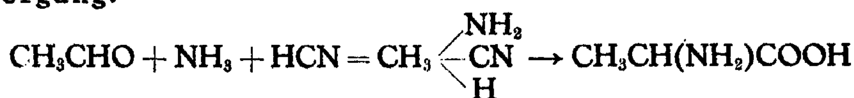
Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 13,2 g reiner Azetaldehyd (möglichst frisch dargestellt) werden in 100 ccm Äther gelöst. Die Lösung wird in einer Seltersflasche mit 18 g Ammoniumchlorid, dem soviel Wasser zugesetzt war, daß es sich gerade löste, zusammengebracht. Die Flasche wird in Eiswasser gekühlt, dann langsam mit einer Lösung von 20 g Natriumzyanid in 30 ccm Wasser versetzt. Die Flasche wird verschlossen 3 Std. bei Zimmertemp. geschüttelt. Der Inhalt wird in eine Porzellanschale gegeben und unter Eiskühlung mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt (Vorsicht! Abzug!). Dann wird auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der Äther sich verflüchtigt. (Flamme vermeiden!). Nun wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der völlig trockne Rückstand wird zweimal mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Extrakte werden filtriert und im Fraktionierkolben im Vakuum völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand (salzsaures Alanin) wird in 100 ccm heißem, absol. Alkohol, dem 5 ccm Äther zugesetzt werden, aufgenommen. Das Filtrat wird eingedampft. Das rohe salzsaure Alanin wird in 100 ccm Wasser im Becherglas gelöst und mit 50 g Bleioxyd versetzt. Es wird so lange gekocht als Ammoniak entweicht, das als Ammoniumchlorid dem rohen Alanin beigemengt war. Es wird heiß abgesaugt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Bleisulfid wird durch Filtrieren entfernt und der Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom verjagt. Die Flüssigkeit wird mit 3 g Silberkarbonat (zur Entfernung der Salzsäure) geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird nun nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Silber zu entfernen. Beim Eindampfen des Filtrats bleibt das freie Alanin als Syrup zurück, der beim Verreiben mit Alkohol kristallisiert. Es wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: Etwa 17 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln. F. 264°. Löslich in H_2O und Alkohol.

Vorgang:



$$CH_3CHO + NH_3 + HCN = CH_3 \langle {NH_2 \atop CN \atop H} \rightarrow CH_3CH(NH_2)COOH$$

Literatur: Wr. 178.

34. Alcohol absolutus[1]

Absoluter Äthylalkohol



$C_2H_5OH = 46{,}05$

I. Kalkmethode

Ausgangsstoffe: 2½ l 96%iger Alkohol,
1 kg gebrannter Kalk,
20 g Kaliumpermanganat.

Geräte: Nicht zu dünnwandige, gefalzte 5-l-Eisenblechkanne, Fraktionieraufsatz, Saugflasche 500, Chlorkalziumrohr.

Dauer: 1 Woche (¼).

Ausführung: Man füllt in die Kanne 1 kg gebrannten Kalk in nußgroßen Stücken, 20 g feingepulvertes Kaliumpermanganat und den Alkohol und läßt verschlossen eine Woche stehen, indem man täglich einige Male umschüttelt. Dann setzt man einen Kugel- oder Perlen-Fraktionieraufsatz auf und legt einen langen Kühler sowie eine Saugflasche (500) vor, deren Saugrohr man vor Feuchtigkeitszutritt durch ein Chlorkalziumrohr schützt und destilliert in nicht zu raschem Tempo ab. Von dem Destillat kocht man wiederholt 5 ccm mit 0,5 ccm 50%iger Kalilauge und läßt 15 Min. stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr auf, so wird die Vorlage gewechselt und der reine Alkohol gesondert aufgefangen. Das zuletzt Übergehende wird mit dem Vorlauf zusammen das nächstemal mitverarbeitet.

Ausbeute: Etwa 1800—2000 ccm.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Kp. 78,4°, D^{15} 0,7937.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 47. Das DAB. verlangt nur einen Alkoholgehalt von 99,66—99,46 Vol.-% = 99,44—99,11 Gew.-%, einen Kp. von 78—79° und eine D von 0,791—0,792.

Vorgang: Durch die wasserentziehende Kraft des Kalks wird der Alkohol entwässert. Das $KMnO_4$ oxydiert die Verunreinigungen. Etwa hierbei gebildeter Aldehyd und Essigäther gehen bei der Destillation in den Vorlauf, der daher verworfen wird.

Literatur: E. II, 92.

---

[1] Nur zu Lehrzwecken, nicht zum Verkauf, da sonst Verstoß gegen das Reichsmonopolgesetz!

II. Kupfersulfatmethode

Ausgangsstoffe: 1 kg 96%iger Alkohol,
100 g wasserfreies Kupfersulfat.

Geräte: Stöpselflasche 1500.

Dauer: Einige Tage.

Ausführung: Man stellt zunächst das entwässerte Kupfersulfat her, indem man kristallisiertes, grob gepulvertes Sulfat in einer Eisenschale bis zum Farbloswerden auf etwa 200° erhitzt und nach dem Abkühlen in ein gut verschlossenes Gefäß bringt. Zur Entwässerung des Alkohols läßt man 1 kg mit 100 g entwässertem Sulfat einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Ist die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit farblos geworden, so filtriert man schnell ab. Der absol. Alkohol ist für die meisten Zwecke ohne vorherige Destillation zu gebrauchen. Das Kupfersulfat kann man entwässern und wieder benutzen.

Ausbeute: Fast quantitativ.

Eigenschaften und Prüfung: Siehe unter I.

35. Alcohol bencylicus

Benzylalkohol

$C_6H_5 \cdot CH_2OH = 108{,}06$

(und Acidum bencoicum)

Ausgangsstoffe: 50 g Benzaldehyd (Präp. 66),
45 g Natriumhydroxyd,
100–150 ccm Äther,
geglühtes Natriumsulfat.

Geräte: Scheidetrichter, Fraktionierkolben 50.

Dauer: 1 Tag.

Cannizzarosche Reaktion

Ausführung: Man schüttelt in einer starkwandigen verkorkten Flasche 50 g frisch destillierten Benzaldehyd mit der erkalteten Lösung von 45 g Ätznatron in 30 ccm Wasser bis zur bleibenden Emulsion, die in etwa 5 Minuten erreicht ist. Nach mehrstündigem Stehen und zeitweiligem kurzen Schütteln löst man die erstarrte Masse in Wasser und äthert mehrmals aus. Aus der ausgeätherten alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern mit konz. Salzsäure etwa 20 g Benzoesäure aus, die abgesaugt und durch Umkristallisation aus heißem Wasser gereinigt werden kann. F. 122°. Die Ätherauszüge werden zur Entfernung des unveränderten Aldehyds mit einigen Kubikzentimeter Bisulfitlösung und hierauf zur Beseitigung

von schwefliger Säure mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Benzylalkohol rektifiziert. Kp. 206°.

Ausbeute: 20 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp. 206°.

Vorgang: $2\,C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COONa$

1 Mol. Aldehyd wird also reduziert, während gleichzeitig ein anderes Mol. oxydiert wird (Disproportionierung).

Literatur: He. 71.

Anschlußpräparat: Benzyl. bencoic. 72.

36. Allyljodid



$CH_2{=}CH{-}CH_2 \cdot J = 167{,}96$

(und Allylalkohol $C_3H_5OH = 58{,}05$)

Ausgangsstoffe: 125 g Glyzerin,
12 g roter Phosphor,
28,5 g Jod,
etwas Äther.

Geräte: Fraktionierkolben 500, 75, Tropftrichter 100.

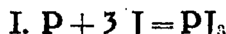
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Auf einen Fraktionierkolben wird ein Tropftrichter aufgesetzt. Das Ableitungsrohr des Kolbens wird mit einem Liebig-Kühler verbunden und ein Erlenmeyer vorgelegt. In den Kolben bringt man 125 g Glyzerin und 12 g roten Phosphor und erwärmt das Gemisch unter gutem Umschwenken zur besseren Verteilung des Phosphors. Dann bringt man 4,5 g gepulvertes Jod hinzu und schüttelt um. Nun beginnt man mit dem Erhitzen und destilliert etwa 7,5 ccm ab. Mit diesen 7,5 ccm schüttelt man in einem Kölbchen 24 g gepulvertes Jod und gießt die gesättigte Lösung durch den Tropftrichter langsam in den Kolben. Nun werden wiederum 7,5 ccm abdestilliert und wie oben mit Jod gesättigt. Das wird wiederholt, bis die 24 g Jod auf diese Weise in den Kolben gelangt sind. Dann destilliert man, am besten im CO_2-Strom, möglichst weitgehend ab. Das Destillat besteht aus zwei Schichten. Das unten befindliche Allyljodid trennt man ab, wäscht zweimal mit wenig verd. Natronlauge, dann einmal mit 5 ccm Wasser, trocknet nach dem Trennen über Chlorkalzium und fraktioniert am besten im CO_2-Strom, wobei man das zwischen 98—105° übergehende auffängt. Die obere wäßrige Schicht des obigen Destillates enthält Allylalkohol, den man daraus durch Zusatz von festem Kaliumkarbonat abscheiden und gewinnen kann.

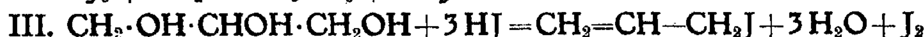
Ausbeute: 26—28 g Jodid.

Eigenschaften: Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, Kp. 101—102°. D 16° = 1,789.

Vorgang:


I. $P + 3\,J = PJ_3$


II. $PJ_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HJ$


III. $CH_2 \cdot OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + 3\,HJ = CH_2{=}CH{-}CH_2J + 3\,H_2O + J_2$

Literatur: Bull. de la Soc. Chim. de France (2) **47**, 876. Darstellung mittels gelben Phosphor: V. 1937, II, 25; E. II, 47.

Anschlußpräparat: Allylsenföl 194.

37. Aluminiumäthylat


$(C_2H_5O)_3Al = 162{,}12$

Ausgangsstoffe: 27 g Aluminiumspäne,
276 g absol. Alkohol,
0,2 g Quecksilberchlorid evtl. 0,1 g Jod.

Geräte: Rundkolben 500, großes Chlorkalziumrohr, Vakuumdestillationseinrichtung mit 250 g Claisenkolben.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Die feinen bei 100° getrockneten Al-Späne werden im Rundkolben mit dem vollständig absol. Alkohol übergossen und mit 0,2 g gepulvertem Quecksilberchlorid versetzt. Nun setzt man einen Rückflußkühler auf, den man oben durch ein großes, mit erbsengroßen Stücken gebrannten Kalkes gefülltes Chlorkalziumrohr gegen Feuchtigkeitseintritt schützt. Wenn die nach einiger Zeit eintretende Reaktion nachläßt (sollte die Reaktion nur träge einsetzen, so kann man zur Aktivierung 0,1 g gepulvertes Jod zufügen), erhitzt man noch mehrere Std. auf dem Wasserbade bis der dicke Brei blättrig und trocken erscheint. Dann destilliert man aus einem Ölbade bei 210—220° den überschüssigen Alkohol ab, wobei das Aluminiumäthylat schmilzt. Zur Reinigung wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 90—100 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit. Kp_{10} = 200—210°, sehr feuchtigkeitsempfindlich.


Vorgang: $2\,Al + 6\,C_2H_5OH = 3\,H_2 + 2\,Al\,(OC_2H_5)_3$

Literatur: Friedl. XII, 29.

38. p-Amidobenzoesäureäthylester

[Anästhesin (E. W.)][1]



$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$; $C_9H_{11}NO_2 = 165,1$

I. p-Azettoluidin



$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $C_9H_{11}NO = 149,09$

Ausgangsstoffe: 50 g Toluidin,
75 ccm Benzol,
48 g = 45 ccm Essigsäureanhydrid (Präp. 128).

Geräte: Tropftrichter 50, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 50 g p-Toluidin in einem 250-ccm-Erlenmeyerkolben unter Erwärmen in 75 ccm Benzol lösen und wieder abkühlen. Unter dauernder Wasserkühlung aus dem Tropftrichter 48 g = 45 ccm Essigsäureanhydrid langsam zutropfen (Benzol soll nicht sieden!), bis zur Abkühlung mit Uhrglas bedeckt stehen lassen, dann scharf absaugen. Die Kristalle mit 200 ccm Wasser verreiben, absaugen, auf der Nutsche die freie Essigsäure zweimal mit je 25 ccm Wasser herauswaschen, Kristalle auf Ton trocknen. Azettoluid ist in kaltem Wasser schwer löslich. (F. des Rohproduktes 148 bis 150°.)

Ausbeute: 65 g = 93%.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 155°.

Vorgang:



$CH_3 \cdot CO$



$>O + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 = CH_3CONH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + CH_3COOH$



$CH_3 \cdot CO$

Literatur: Ber. d. D. chem. Ges. 1909, **42**, 3481.

II. p-Azetaminobenzoesäure



$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; $C_9H_9NO_3 = 179,07$

Ausgangsstoffe: 65 g p-Azettoluidin,
160 g Kaliumpermanganat.

Geräte: Rundkolben 5000, Rührwerk, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche, 1—2-l-Porzellanschale, Kolben 2000, Filtrierstutzen 3000.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In 5-l-Rundkolben 65 g gutzerriebenes p-Azettoluidin in 3 l Wasser mittels Rührwerk suspendieren und auf dem

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Wasserbad auf 80—95° erhitzen. Im Verlauf von 3 Std. 160 g gut zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter stetem Rühren eintragen, wobei vor jedem neuen Zusatz Entfärbung abgewartet wird. Alsdann wird noch ½ Std. weitergerührt. Die Oxydation verläuft anfangs ziemlich rasch, gegen Ende aber etwas träge. Der entstandene Braunstein wird heiß abgesaugt und zur Entfernung der Azetaminobenzoesäure noch zweimal mit 500 ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate auf etwa 1 l in einer Porzellanschale eindampfen, filtrieren und abkühlen; das unverändert gebliebene p-Azettoluidin scheidet sich aus und wird abfiltriert. Das Filtrat in einem 3-l-Glasstutzen mit überschüssiger Salzsäure versetzen; die p-Azetaminobenzoesäure fällt unter Schäumen aus. Sie wird abgesaugt und auf einen Tonteller gestrichen und zuletzt im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ getrocknet.

Ausbeute: Etwa 43 g, über 55%.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 250—256,5°.

Vorgang: $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 2\ KMnO_4$
$= CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOK + 2\ MnO_2 + KOH + H_2O$

Literatur: Ber. d. D. chem. Ges. 1903, **36**, 1801.

III. p-Aminobenzoesäureäthylester

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$; $C_9H_{11}NO_2 = 165{,}1$

F. = 91—92°.

Ausgangsstoffe: 43 g p-Azetaminobenzoesäure,
100 g = 125 ccm Äthylalkohol (94%ig),
35 g = 19 ccm konz. H_2SO_4 (98%ig),
Eis und Pottasche.

Geräte: 500-ccm-Langhals-Rundkolben, Rückflußkühler, 1-Liter-Becherglas, Saugflasche, Nutsche.

Ausführung: In einem 500-ccm-Langhals-Rundkolben 43 g p-Azetaminobenzoesäure in 125 ccm Äthanol suspendieren und unter Umschwenken 35 g = 19 ccm konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen zusetzen. 2 Std. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler kochen, heiß in ein 1-l-Becherglas mit 300 ccm Wasser und 100 g Eis eingießen. Unter gutem Umrühren mit Pottasche neutralisieren (Phenolphthaleïn; Vorsicht: schäumt!), absaugen, auf Ton streichen und im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ trocknen; aus dem Filtrat kann der überschüssige Alkohol und der mitentstandene Essigester abdestilliert werden.

Der Rohester wird in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Eventuell mehrfache Umkristallisation notwendig, bis der

Schmelzpunkt von 91—92° erreicht ist. Beim Abkühlen scheidet sich der Ester aus, wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: Etwa 26 g, über 65%.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 90—91°.

Prüfung: DAB. 6, S. 64.



Vorgang: $CH_3 \cdot CO \cdot NHC_6H_4COOH + 2\,C_2H_5OH$
$= NH_2C_6H_4COO \cdot C_2H_5 + CH_3COO \cdot C_2H_5 + H_2O$

Die zugesetzte Schwefelsäure bewirkt neben der Veresterung der Benzoesäure die Abspaltung und Veresterung der Azetylgruppe. Der Alkohol wird im Überschuß angewendet, um das Gleichgewicht nach der Seite der Esterbildung zu verschieben.

39. Ammonium bencoicum

Ammoniumbenzoat



$C_6H_5 \cdot COO \cdot NH_4 = 139$

40. Lithium bencoicum

Lithiumbenzoat



$C_6H_5COO \cdot Li \cdot H_2O = 128$

41. Natrium bencoicum

Natriumbenzoat



$C_6H_5COONa = 144{,}04$

42. Calcium bencoicum

Kalziumbenzoat



$(C_6H_5COO)_2Ca \cdot 4\,H_2O = 354$

Ausgangsstoffe: je 30,5 g Benzoesäure (¼ Mol.) (Präp. 67) und
40—45 g Ammoniakflüssigkeit (10%ig) oder
9—10 g Lithiumkarbonat oder
35—37 g krist. Natriumkarbonat oder
12—14 g Kalziumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: In gleicher Weise wie bei den Salizylaten angegeben (Präp. 44—48).

Zu bemerken ist, daß das Natrium bencoicum, das mit 1 Mol. H_2O kristallisiert im Trockenschrank bei 100° getrocknet werden muß, um DAB.-Ware zu ergeben.

Aus den Mutterlaugen wird die Benzoesäure durch Ansäuern mit Salzsäure wiedergewonnen.

Ausbeute:	1. Ammoniumbenzoat	theoretisch	34,6 g.
	2. Kalziumbenzoat	„	32 g.
	3. Lithiumbenzoat	„	36 g.
	4. Natriumbenzoat	„	44 g.

Die praktische Ausbeute ist je nach Aufarbeitung der Mutterlauge um 3—4 g geringer.

Vorgang: Z. B.:



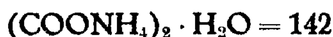
$$2\,C_6H_5COOH + CaCO_3 = (C_6H_5COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

Eigenschaften: Löslichkeit der Benzoate in Wasser: Ammon. benc. 1:5; Calc. benc. 1:20; Lith. benc. 1:3; Natr. benc. 1:1,5.

Literatur: H. I, 115, 116, 732; II, 92.

43. Ammonium oxalicum

Ammoniumoxalat



$$(COONH_4)_2 \cdot H_2O = 142$$

Ausgangsstoffe: 30 g Oxalsäure,
etwa 85 ccm Ammoniakflüssigkeit (10%ig).

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 30 g Oxalsäure werden in 225 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch gemacht, wozu etwa 85 ccm notwendig sind, zum Sieden erhitzt, nötigenfalls filtriert und erkalten gelassen. Die Kristalle werden abgesaugt und die Mutterlauge weiter eingeengt.

Ausbeute: 28—30 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, nadelförmige Kristalle, die beim Erhitzen ihr Kristallwasser verlieren. Löslich in 24 T. H_2O.

Prüfung: Erg.-B. S. 26.

Vorgang: 

$$(COOH)_2 + 2\,NH_4OH = (COONH_2)_2 + 2\,H_2O$$

Literatur: H. I, 186.

44. Ammonium salicylicum

Ammoniumsalizylat



$C_6H_4(OH)COO \cdot NH_4 = 154$

45. Calcium salicylicum

Kalziumsalizylat



$[C_6H_4(OH)COO]_2Ca \cdot 2\,H_2O = 350$

46. Lithium salicylicum

Siehe Präp. 167.

47. Magnesium salicylicum

Magnesiumsalizylat



$[C_6H_4(OH)COO]_2Mg \cdot 4\,H_2O = 370$

48. Natrium salicylicum

Natriumsalizylat



$C_6H_4(OH)COONa = 160{,}04$

Ausgangsstoffe: Je 34,5 g Salizylsäure (1/4 Mol.) (Präp. 19),
42—45 g Ammoniakflüssigkeit (10%ig) oder
12—14 g Kalziumkarbonat oder
12—14 g basisches Magnesiumkarbonat oder
35—37 g krist. Natriumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man suspendiert die Salizylsäure in 100 ccm Wasser und neutralisiert durch langsamen Zusatz des betreffenden Alkalis (Lackmuspapier!). Zum Schluß ist zu erwärmen. Alsdann setzt man eine ganz geringe Menge Salizylsäure zu, bis daß gerade wieder ein Umschlag nach sauer erfolgt, filtriert nötigenfalls und dampft auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temp. zur Kristallisation ein. Eine alkalische Lösung würde sich beim Eindampfen bräunen. Die Kristalle sind zwischen Filtrierpapier zu trocknen.

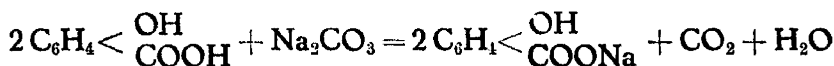
Aus den restlichen Mutterlaugen kann man auch durch Ansäuern mit Salzsäure die Salizylsäure wiedergewinnen.

Ausbeute: 1. Ammonium salic. theoretisch 38,5 g.
2. Calcium salic. „ 43,5 g.
3. Lithium salic. „ 36 g.
4. Magnesium salic. „ 46 g.
5. Natrium salic. „ 40 g.

Die praktische Ausbeute ist je nach Aufarbeitung der Mutterlauge um etwa 3—5 g geringer.

Eigenschaften: Die Salze sind meist in kaltem, jedenfalls in warmem H_2O leicht löslich.

Vorgang: Z. B.:

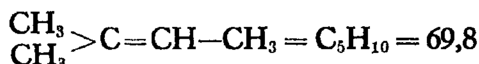


$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + Na_2CO_3 = 2\,C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Literatur: H. I, 204; II, 96, 116.

49. Amylenum

Tertiäres- oder iso-Amylen, Trimethyläthylen, Pental



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C{=}CH{-}CH_3 = C_5H_{10} = 69{,}8$$

(neben kleinen Mengen Isopropyläthylen und Methyläthyläthylen).

Ausgangsstoffe: 200 g Gärungsamylalkohol (Kp. 128—130°),
200 g Zinkchlorid.

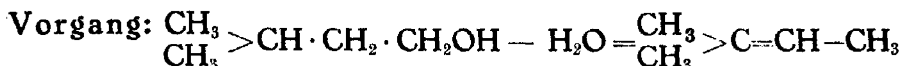
Geräte: Rundkolben mit langem Hals 500, Sandbad, Fraktionieraufsatz, Rundkolben.

Dauer: Mehrere Tage (1/2).

Ausführung: Man mischt in dem Rundkolben den sorgfältig durch Destillation gereinigten und mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Amylalkohol mit der gleichen Menge geschmolzenem und zerkleinertem Zinkchlorid. Dann setzt man schnell einen langen Liebigkühler, der oben ein Chlorkalziumrohr trägt, auf und überläßt die Mischung 3—4 Tage sich selbst. Dann wird mit Hilfe eines Winkelrohres der Kühler schräg abwärts gerichtet und aus einem Sandbade langsam destilliert. Die Vorlage muß gut mit Eis gekühlt werden. Das Destillat wird mit Chlorkalzium entwässert und darauf aus dem Wasserbad aus einem Rundkolben mit langem Fraktionieraufsatz rektifiziert, wobei man nur die zwischen 30—40° übergehenden Anteile auffängt.

Ausbeute: 100—110 g.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, eigentümlich ätherisch riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, leicht brennbar. Spez. Gew. 0,660—0,680 bei 15°. Kp. 30—40°. Es polymerisiert sich schon beim bloßen Stehen zu höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Das reine Amylen siedet bei 37—38°.



Vorgang: $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH - H_2O = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH{-}CH_3$

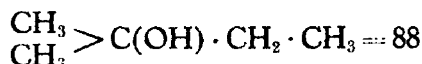
$ZnCl_2$ wirkt als H_2O abspaltendes Mittel.

Literatur: H. I, 425.

Anschlußpräparat: Amylenhydrat 50.

50. Amylenum hydratum

Amylenhydrat, tertiärer Amylalkohol,
Dimethyläthylkarbinol



$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 = 88$

Ausgangsstoffe: 100 ccm Amylen (Präp. 49),
etwa 100 ccm konz. Schwefelsäure,
110—120 ccm 15%ige Natronlauge.

Geräte: Scheidetrichter 500, Destillationskolben 500 und 100.
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 100 ccm Amylen (aus Amylalkohol hergestellt) werden durch öfteres Schütteln mit 200 ccm einer abgekühlten Mischung von 100 ccm Wasser und 100 ccm Schwefelsäure in Amylschwefelsäure übergeführt. Die nach 1 Std. von dem nicht gelösten Amylen abgetrennte und durch ein nasses Filter filtrierte Lösung wird mit Natronlauge (15%) stark übersättigt, wozu etwa 110 bis 120 ccm notwendig sind, und unter Vorlage eines Kühlers destilliert. Das übergehende Amylenhydrat wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und nochmals fraktioniert, wobei die zwischen 97 und 103° übergehenden Anteile aufgefangen werden.

Ausbeute: 70—75 g.

Eigenschaften: Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, zugleich an Kampfer, Pfefferminz und Paraldehyd erinnerndem Geruch. D 20° = 0,810—0,815. Löslich in 8 T. H_2O, mit Weingeist, Äther, Chloroform, Glyzerin und fetten Ölen in jedem Verhältnis mischbar.

Prüfung: DAB. 6, S. 61.

Vorgang:



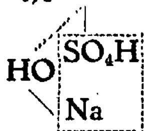
I. $(CH_3)_2C = CH{-}CH_3 + H_2SO_4 = (CH_3)_2C{-}CH_2{-}OH_3$



OSO_3H



II. $(CH_3)_2 \cdot C{-}CH_2{-}CH_3 + NaOH$
$= (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 + NaHSO_4$





III. $NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$

Literatur: H. I, 424.

51. Amylium aceticum

Iso-Amylazetat, Essigsäureamylester



$CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11} = 130$

Ausgangsstoffe:

50 g Amylalkohol (frisch destilliert, Kp. 129—132°),
70 g Eisessig (frisch destilliert, Kp. 119°),
25 g wasserfreies, geschmolzenes Chlorkalzium,
150 ccm Äther.

Geräte: Rundkolben 250, Schneidetrichter 250, Fraktionierkolben 150—200.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In dem Rundkolben werden obige Stoffe nach Zusatz von 5 Tr. rauch. Salzsäure auf dem Drahtnetze (Siedesteinchen!) 2 1/2 Std. erhitzt. Der Kolbeninhalt besteht nun aus zwei Schichten. Nach dem Abkühlen wird von der unteren wäßrigen Chlorkalziumlösung getrennt und diese nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser dreimal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Alsdann wird das mit dem Äther vereinigte Amylazetat zur Entfernung der Essigsäure zunächst einmal mit etwa 30 ccm Wasser und dann noch zweimal mit je 25 ccm Sodalösung und schließlich nochmals mit 25 ccm Wasser ausgeschüttelt. Schließlich wird die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und nach dem Filtrieren unter Zusatz von etwas geglühter Soda destilliert. Das Amylazetat geht zwischen 138—150°, die Hauptmenge zwischen 138—140° über.

Ausbeute: 60—70 g.

Eigenschaften: Farblose, birnenartig riechende Flüssigkeit. Kp. 138°. Da der käufliche Amylalkohol auch noch andere Alkohole

enthält, liegt der Kp. des Azetats nicht konstant bei 138°. Wenig löslich in H_2O, mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

Vorgang: $CH_3COOH + C_5H_{11}OH = CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11} + H_2O$

Literatur: Manuale; H. I, 422.

52. Amylium nitrosum

Iso-Amylnitrit



$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot NO = 117$

Ausgangsstoffe: 50 g Amylalkohol,
50 g Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd,
rohe Salpetersäure.

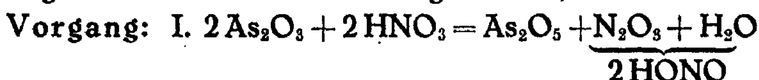
Geräte: Fraktionierkolben 200, Rundkolben oder Fraktionierkolben 100, 500, Tropftrichter 100, Scheidetrichter 100.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man bringt 50 g käuflichen Amylalkohol in einen 200-ccm-Fraktionierkolben und verbindet diesen mit einem schräg abwärts gerichteten Liebigkühler. In den Hals führt man durch einen einfach durchbohrten Stopfen bis zum Boden ein rechtwinklig gebogenes Einleitungsrohr ein, durch das man Salpetersäureanhydrid einleitet (Abzug!). Der Kolben wird währenddessen auf dem Wasserbade erhitzt, wobei fortlaufend das gebildete Amylnitrit abdestilliert. Die Vorlage wird mit Eis gekühlt. Das Salpetersäureanhydrid entwickelt man in einem Rund- oder Fraktionierkolben (500), indem man zu 50 g gepulvertem Arsentrioxyd mittels eines Tropftrichters rohe Salpetersäure (D = 1,35—1,39) zutropfen läßt. Eventuell kann zum Schluß schwach erwärmt werden. Wenn kein Nitrit mehr abdestilliert, unterbricht man, wäscht das gelbe Destillat im Scheidetrichter zunächst zweimal mit je 30 ccm Wasser, dann mit 50 ccm Wasser, dem man messerspitzenweise bis zur erfolgten Neutralisation Natriumbikarbonat zusetzt, oder läßt unter Schütteln einige Std. mit überschüssiger Magnesia usta (20—30 g) stehen, bis ein Tropfen der überstehenden Flüssigkeit auf blauem Lackmuspapier verdampft, dieses nicht mehr rötet. Nach dem Abtrennen wird mit Chlorkalzium getrocknet und aus einem kleinen Fraktionierkolben (75—100) vorsichtig destilliert, wobei die zwischen 94—97° übergehende Fraktion aufgefangen wird.

Ausbeute: Etwa 50 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 62.



Vorgang: I. $2\,As_2O_3 + 2\,HNO_3 = As_2O_5 + \underbrace{N_2O_3 + H_2O}_{2\,HONO}$



II. $C_5H_{11}OH + HONO = C_5H_{11}ONO + H_2O$

53. Amylium salicylicum

Isoamylsalizylat, Salizylsäure-Isoamylester



$C_6H_4(OH) \cdot COO \cdot C_5H_{11} = 208,12$

Ausgangsstoffe: 40,0 g Salizylsäure (Präp. 19),
40,0 g Iso-Amylalkohol,
14,0 g konz. Schwefelsäure,
Natriumbikarbonat,
200 ccm Äther.

Geräte: Rundkolben 250, kurzer Kugelkühler, Tropftrichter 100, Ölbad, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 100, Vakuumdestillationsvorrichtung.

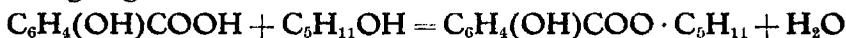
Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man bringt die Salizylsäure in einen 250-ccm-Rundkolben, setzt einen kurzen Kugelkühler auf und läßt durch einen 100-ccm-Tropftrichter von oben her durch den Kühler etwa ein Viertel der Mischung aus 40,0 g käufl. Amylalkohol und 14 g konz. Schwefelsäure zufließen. Nun erhitzt man in einem Öbade bis sich der Kolbeninhalt verflüssigt hat und zu sieden beginnt und läßt dann den Rest des Säuregemisches langsam zutropfen. Man erhitzt weitere 3 Std. zum schwachen Sieden. Nach dem Erkalten gießt man in ein geräumiges Becherglas und neutralisiert nach Zusatz von 100 ccm Wasser mit festem Natriumbikarbonat. Alsdann wird der Ester viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung einige Std. mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird schließlich im Vakuum destilliert und der zwischen 140—145° bei 12—15 mm übergehende Teil gesondert aufgefangen. Man kann auch zur Reinigung mit Wasserdampf destillieren.

Ausbeute: Etwa 55 g.

Eigenschaften: Farblose, eigenartig angenehm riechende Flüssigkeit. Kp. 270° (nicht ganz unzersetzt). $D_{15} = 1,05$.

Vorgang:



$C_6H_4(OH)COOH + C_5H_{11}OH = C_6H_4(OH)COO \cdot C_5H_{11} + H_2O$

Die H_2O-Abspaltung geschieht durch die konz. Schwefelsäure.

Literatur: H. I, 206.

54. Anilin



$C_6H_5NH_2 = 93,1$

Ausgangsstoffe: 50 g Nitrobenzol (Präp. 190),
71 g granuliertes Zinn (D 1,16),

etwa 300 ccm rohe Salzsäure,
etwa 300 ccm 30%ige Natronlauge,
100—150 ccm Äther.
150 g Kochsalz,
5—10 g festes Ätzkali,
2— 3 g Zinkstaub.

Geräte: Rundkolben 1000, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Scheidetrichter 1000, Fraktionierkolben 100, Kühlrohr, Thermometer.

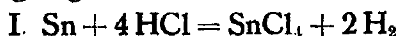
Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In den mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben gibt man 50 g Nitrobenzol, 71 g granuliertes Zinn, fügt etwa 20 bis 30 ccm rohe konz. Salzsäure (D = 1,16 = 33%ig) hinzu und erwärmt bis nahe zum Sieden. Eventuell kann man, um die Reduktion einzuleiten, 1 g Zinkstaub zusetzen. Die Mischung gerät in lebhaftes Kochen. Nun entfernt man die Flamme und fügt nach und nach noch 260 ccm rohe Salzsäure hinzu, derart, daß die Flüssigkeit stets in heftigem Sieden bleibt, ohne daß Anteile des Nitrobenzols durch den Kühler herausgeschleudert werden. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man noch kurze Zeit, bis im Kühler keine Öltröpfchen von Nitrobenzol mehr kondensiert werden und sein Geruch verschwunden ist. Ist das erreicht, so läßt man auf 50 bis 60° abkühlen und fügt, ohne auf eventuelle Ausscheidungen (Zinn-Doppelsalz des salzsauren Anilins) zu achten, unter Umschütteln ungefähr 300 ccm 30%ige Natronlauge (D = 1,34) hinzu, bis daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat und die Mischung stark alkalisch reagiert. Hierbei darf die Mischung nicht zum Sieden kommen, andernfalls wird gekühlt. Nun wird das freigewordene Anilin sofort mit Wasserdampf abdestilliert, und zwar so lange, bis eine Probe des Destillats mit Bromwasser keine Fällung (Tribromanilin) mehr gibt. Gewöhnlich genügen 500 ccm Destillat. Hieraus wird nach dem Sättigen mit Kochsalz das dann zum Teil suspendierte, zum Teil gelöste Anilin durch zwei- bis dreimaliges Ausschütteln mit je 40—50 ccm Äther entfernt und die Ätherlösung mit einigen Stückchen Ätzkali getrocknet. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand nach Zugabe von etwa 2 g Zinkstaub aus einem kleinen Kölbchen mit vorgelegtem Kühlrohr destilliert, wobei das um 183° herum übergehende Anilin aufgefangen wird.

Ausbeute: Etwa 35 g.

Eigenschaften: Farblose, ölige Flüssigkeit, die sich am Licht gelbbraun färbt. Kp. 183°.

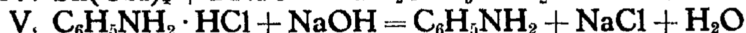
Vorgang:


I. $Sn + 4\,HCl = SnCl_4 + 2\,H_2$


II. $C_6H_5NO_2 + 3\,H_2\,(+ HCl) = C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 2\,H_2O$


III. $SnCl_4 + 4\,NaOH = Sn(OH)_4 + 4\,NaCl$


IV. $Sn(OH)_4 + 2\,NaOH = Na_2SnO_3 \cdot 3\,H_2O$


V. $C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NaOH = C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O$

Literatur: U. 162.

Anschlußpräparate: Sulfanilsäure 23, Chinolin 102, Chinon 104, Dimethylaminoazobenzol 119, Fuchsin 133, Phenol. 198, Phenylhydrazin 203.

55. Anilinum sulfuricum

Anilinsulfat, schwefelsaures Anilin


$(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 = 284$

Ausgangsstoffe: 10 g Anilin, frisch destilliert,
75 ccm Weingeist,
5,5 g konz. Schwefelsäure,
100 ccm Äther.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 10 g Anilin werden in 60 ccm Weingeist gelöst und unter Umrühren mit einer unter guter Kühlung bereiteten Mischung von 5,5 g konz. Schwefelsäure und 15 ccm Weingeist vermischt. Man stellt die Mischung einige Std. an einen dunklen Ort und gibt zu der Flüssigkeit unter Umrühren 60 ccm Äther. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und mit 40 ccm Äther nachgewaschen. Bei gewöhnlicher Temp. auf Ton trocknen.

Ausbeute: Etwa 14 g.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rötlich werdende, glänzende Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in H_2O und verd. Alkohol, weniger in starkem Weingeist, fast unlöslich in Äther.

Prüfung: Erg.-B. 5, S. 32.


Vorgang: $2\,C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = (C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$

Literatur: H. I, 447.

56. Anisol


$C_6H_5{-}O{-}CH_3$; $C_7H_8O = 108{,}1$

Ausgangsstoffe: 42,2 g Phenol (Präp. 198),
18,3 g Ätznatron,
25,4 g = 19 ccm Dimethylsulfat,
150 ccm Äther.

Geräte: Langhals-Rundkolben 500, Schütteltrichter 500, 2 Fraktionierkolben 100, 200, Kühlrohr.

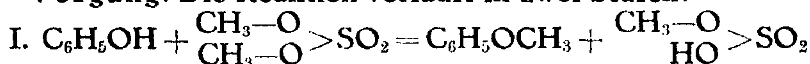
Dauer: 1½—2 Tage (½).

Ausführung: 42,2 g Phenol (= 2¼ Mol.) und 9 g Ätznatron werden in dem Rundkolben in 60 ccm Wasser gelöst und mit 25,4 g = 19 ccm (1 Mol.) Dimethylsulfat 15 Min. geschüttelt. Alsdann werden unter Schütteln 9,3 g Ätznatron, in 60 ccm Wasser gelöst, zugegeben und 7 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, abgetrennt und die ätherische Lösung dreimal mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit $CaCl_2$ der Äther abdestilliert. Nach dem Auswechseln des Kühlers gegen ein Kühlrohr wird fraktioniert, wobei zwischen 152—158° aufgefangen wird. Vorlauf und der bis 167° übergehende Nachlauf kann nochmals aus einem kleinen Kölbchen destilliert werden.

Ausbeute: 35—40 g = 80—90% der Theorie.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit von ätherischem, etwas an Benzol erinnerndem Geruch. Kp. = 154—155°.

Vorgang: Die Reaktion verläuft in zwei Stufen:



$$\text{I. } C_6H_5OH + \begin{matrix} CH_3{-}O \\ CH_3{-}O \end{matrix} > SO_2 = C_6H_5OCH_3 + \begin{matrix} CH_3{-}O \\ HO \end{matrix} > SO_2$$



$$\text{II. } C_6H_5OH + \begin{matrix} CH_3{-}O \\ HO \end{matrix} > SO_2 = C_6H_5OCH_3 + H_2SO_4$$

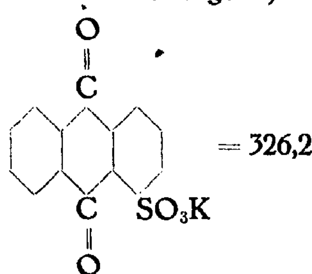
Die Methylierung erfolgt bei Anwendung von Dimethylsulfat schon in der Kälte, wobei theoretisch die Hälfte des Phenols umgesetzt wird und die Bildung von Methylschwefelsäure erfolgt (Gleichung I); in der Wärme reagiert alsdann diese weiter nach Gleichung II mit dem Phenolrest. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, wird auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ein Überschuß von Phenol angewendet.

Die Dämpfe des Dimethylsulfats sind sehr giftig und müssen daher die Arbeiten unter einem gutziehenden Abzug oder im Freien ausgeführt werden.

Literatur: A. (1905) **340**, 209; G. 1936, 243.

57. Anthrachinon α-monosulfosaures Kalium

(Als Alkaloidreagens)



Ausgangsstoffe: 10 g Anthrachinon,
12 g rauch. Schwefelsäure (20% SO_3),
0,1 g Merkurosulfat,
Kaliumchlorid (gesättigte Lösung).

Geräte: Weites Jenaer Reagenzglas, Saugflasche 250, kleine Nutsche, Ölbad.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 10 g Anthrachinon werden mit 0,1 g fein gepulvertem Merkurosulfat äußerst innig vermischt, in einem weiten Reagenzglase mit 12 g rauch. Schwefelsäure (20% SO_3) etwa 1 Std. lang unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann in 140 ccm Wasser gebracht, damit aufgekocht und noch heiß von dem unveränderten Anthrachinon abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisiert die freie Sulfosäure aus. Um das Kaliumsalz zu bekommen, löst man wieder durch Erwärmen auf 80—90° und setzt langsam 6 ccm einer gesättigten Kaliumchloridlösung zu. Beim Erkalten kristallisiert das anthrachinonsulfosaure Kalium aus; es wird noch warm (60—70°) abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Es ist meistens genügend rein. Sollte das nicht der Fall sein, so kann nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

Ausbeute: 8—10 g.

Eigenschaften: Glänzende, hellgelbe Blättchen, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Ist ein ausgezeichnetes Alkaloidreagens.

Vorgang: $C_{14}H_8O_2 + H_2SO_4 = C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3H + H_2O$
Anthrachinon

Durch die Gegenwart geringer Mengen Merkurosulfat wird die Sulfosäure-Gruppe in die α-Stellung gelenkt, während ohne diesen Zusatz α- und β-Säuren entstehen würden.

Literatur: Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 37, 66.

58. Azetaldehyd

$CH_3 \cdot CHO = 44{,}0$

Ausgangsstoffe: 350 ccm Äther, über Natrium getrocknet,
200 g Kaliumbichromat,
250 ccm Alkohol,
270 g konz. Schwefelsäure,
konz. Ammoniak.

Geräte: Rundkolben 2000, 2 Saugflaschen 250, Tropftrichter 100, 2 lange Liebigkühler, Chlorkalziumrohr, Sicherheitsrohr, Natronkalkturm.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Ein mit einem doppeltdurchbohrten Korken verschlossener 2-l-Kolben wird mit einem Tropftrichter und einem kurzen Ende Glasrohr versehen; letzteres steht durch einen Gummischlauch (um ein Umschütteln des Kolbens zu ermöglichen) in Verbindung mit einem aufsteigenden Kühler, der mit Wasser von 40° gespeist wird. In den Kühler ist mittels eines dünnen Kupferdrahtes ein Thermometer eingehängt. Durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Rohr wird der aufsteigende Kühler mit einem absteigenden Kühler, der mit kaltem Wasser gespeist wird und unten mit zwei in einer Kältemischung stehenden Saugflaschen oder Erlenmeyerkolben von je 300 ccm Inhalt verbunden. Jedes Gefäß enthält 150 ccm trockenen Äther. Die letzte Saugflasche wird schließlich durch ein Chlorkalziumrohr vor Feuchtigkeit von außen geschützt; die Korke müssen tadellos schließen und sind eventuell mit Siegellack zu dichten.

In den Kolben bringt man 200 g Kaliumbichromat in linsengroßen Stücken sowie 600 ccm warmes dest. Wasser und läßt dann ein Gemisch von 250 ccm Alkohol und 270 g konz. Schwefelsäure unter starkem Umschwenken langsam zutropfen. Es tritt Erwärmung ein, die man eventuell mit kleiner Flamme unterstützt, wobei aber die Temp. nicht über 60° steigen darf. Dabei destilliert der Aldehyd über und löst sich in dem vorgelegten Äther, während Wasser und Alkohol zurückfließen. Nach 3 Std. wird die Destillation unterbrochen. Die ätherische Aldehydlösung wird mit trockenem Ammoniak gesättigt, wodurch der Aldehyd als Aldehydammoniak in Form weißer Kristalle gefällt wird. Die Apparatur zur Entwicklung des Ammoniakgases besteht aus einem Kolben, der mit Sicherheitsrohr und Gasableitungsrohr versehen ist und in dem durch Erhitzen von konz. Ammoniakflüssigkeit Ammoniakgas freigemacht wird. Die Trocknung des Gases geschieht durch einen Natronkalkturm, dessen unterer Teil Stangenätzkali und dessen oberer Teil Natronkalk enthält. Das die ätherische Aldehydlösung enthaltende Becherglas steht in einer Kältemischung und ist mit einem Kupferdrahtnetz bedeckt. Dieses trägt einen Ausschnitt für das sich unten erweiternde Gaseinleitungsrohr. Wenn der gesamte Aldehyd gefällt ist, läßt man noch 1 Std. kalt stehen, saugt dann die Verbindung ab und wäscht mit wenig Äther nach; nachdem man zunächst an der Luft getrocknet hat, bringt man die Substanz in einen nicht evakuierten Exsikkator.

Aus der Ammoniakverbindung erhält man den freien Aldehyd, indem man sie mit dem 4,5fachen Gewicht 33%iger Schwefelsäure unter Vorlegung eines mit Vorstoß versehenen gutwirkenden Liebigkühlers auf dem Wasserbad destilliert. Man fängt in einer in einer Kältemischung stehenden Vorlage auf, trocknet über Chlorkalzium

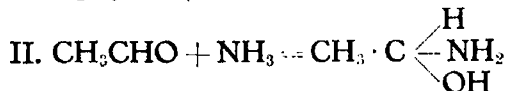
und rektifiziert nochmals in gleicher Weise, wobei man das bei 21° Übergehende auffängt.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis unter Wärmeentwicklung mischbar. Eingeschmolzen in Ampullen aufzubewahren. Kp. 20,8°.

Vorgang:

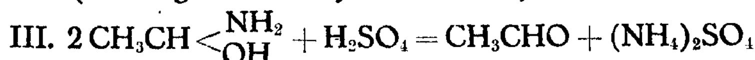


I. $C_2H_5OH + O = CH_3CHO + H_2O$ (Oxydation durch Bichromat)



II. $CH_3CHO + NH_3 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ - NH_2 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$

(Bildung des Aldehydammoniaks)



III. $2\,CH_3CH{<}^{NH_2}_{OH} + H_2SO_4 = CH_3CHO + (NH_4)_2SO_4$

(Wiederfreimachen des Aldehyds durch Säure).

Literatur: He. 69.

Anschlußpräparate: Paraldehyd 196,
Zimtaldehyd 231.

59. Azetaldehyd

wasserfreier



$CH_3CHO = 44{,}04$

Ausgangsstoffe: 50 g Paraldehyd (Präp. 196),
Eis-Kochsalz-Mischung.

Geräte: Kugelkühler, gutwirkende Vorlage.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Der Paraldehyd wird zur Entpolymerisierung mit 1 Tr. konz. Schwefelsäure im lauwarmen Wasserbade erwärmt. Das Kölbchen wird mittels eines doppelt rechtwinklig gebogenen Glasrohres mit einem abwärts gerichteten Kugelkühler und einer gut wirkenden Vorlage verbunden. Der Kühler wird mit Eiswasser gefüllt und die Vorlage tief in eine Eis-Kochsalz-Mischung eingebettet. Der Azetaldehyd destilliert über, während im Kolben nur einige Tropfen eines dickflüssigen braunen Aldehydharzes zurückbleiben.

Ausbeute: 45—47 g.

Eigenschaften: Siehe Präp. 58.

Vorgang: Durch die konz. Schwefelsäure wird der Paraldehyd $(CH_3CHO)_3$ wieder entpolymerisiert zu Azetaldehyd, der leicht überzudestillieren ist (Kp. 20,8°).

Literatur: E. II, 126.

Anschlußpräparat: Zimtaldehyd (Präp. 231).

60. Azetamid



$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 = 59$

Ausgangsstoffe: 80 g Ammoniumazetat (oder 60 ccm Eisessig + Ammoniumkarbonat), 60 ccm Eisessig.

Geräte: Rundkolben 200, Widmer-Kolonne, Fraktionierkolben 100—150, Kühlrohr, kleine Saugflasche, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 80 g Ammoniumazetat und 60 ccm Eisessig werden auf dem Drahtnetze in einem kleinen Rundkolben mit aufgesetzter Widmer-Kolonne oder einem langen mit Perlen oder Glasscherben gefüllten Fraktionieraufsatz 5—6 Std. lang im gelinden Sieden erhalten.

Das Ammoniumazetat kann man sich auch ex tempore herstellen, indem man 60 ccm Eisessig bei 40—50° durch Eintragen von fein gepulvertem Ammoniumkarbonat neutralisiert, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, alkalisch reagiert. Den Brei bringt man in den Kolben und verfährt wie oben weiter.

In den oberen Tubus des Fraktionieraufsatzes bringt man ein Thermometer und achtet darauf, daß die Temp. nicht oder nur wenig über 103° steigt; der Eisessig und das bei der Reaktion gebildete Wasser destillieren langsam oben ab und können durch einen kleinen vorgelegten Kühler kondensiert werden. Zur Kontrolle fängt man das Destillat in einem Meßzylinder auf. Wenn etwa 80 oder wenn man ex tempore hergestelltes Ammoniumazetat genommen hat, etwa 85—90 ccm übergegangen sind, wird stärker erhitzt, bis das Thermometer 140° zeigt. Dann läßt man erkalten, gießt die noch warme Schmelze in einen gewöhnlichen Fraktionierkolben über, destilliert mit Verlängerungsrohr und fängt nach einem kleinen Vorlauf die Hauptmenge bei 195—200° auf. Wenn das Produkt beim Abkühlen und Reiben nicht vollständig erstarrt, saugt man den flüssigen Anteil auf einer Nutsche scharf ab und trocknet den Rückstand auf Ton in nicht evakuiertem Exsikkator. Aus dem Filtrat läßt sich ein weiterer Teil Azetamid herausdestillieren. Eine kleine Probe kann aus Benzol umkristallisiert werden. F. 80°.

Ausbeute: 55—60 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 80°, Kp. 223°.

Vorgang: $CH_3COONH_4 - H_2O = CH_3CONH_2 + H_2O$

Literatur: G. 1936, 134.

61. Azetophenon

Methyl-Phenyl-keton, Hypnon



$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 = 120{,}06$

Ausgangsstoffe:

25 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
80 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid (Präp. 128 [i. anorg. Teil),
100 ccm Benzol,
200 ccm Äther,
konz. Schwefelsäure (38%ig),
Eis.

Geräte: Weithalsiger Rundkolben 500 oder dreifach tubulierter Kolben, Rührvorrichtung, Tropftrichter 50, Scheidetrichter 500—1000, Fraktionierkolben 50.

Dauer: 1 Tag (½).

Friedel-Craftssche Synthese

Ausführung: Ein dreifach tubulierter Rundkolben (sog. Tscherniakkolben) oder ein weithalsiger Rundkolben (500) wird mit einer mittels Hg gedichteten Rührvorrichtung, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen. Zur Not kann auch auf die Rührvorrichtung verzichtet werden, wenn man während der Reaktion ständig gut schüttelt. Der Kolben wird mit 100 ccm über Natrium getrockneten Benzols beschickt, in das man 80 g frisch sublimiertes, gepulvertes Aluminiumchlorid[1] (Präp. 128, anorganischer Teil) einträgt. Sodann läßt man unter kräftigem Rühren oder Schütteln 25 g reines, frisch destilliertes Essigsäureanhydrid im Laufe ½ Std. einfließen. Das Gemisch erwärmt sich, und es wird stürmisch Chlorwasserstoff entwickelt. Man erhitzt unter andauerndem Rühren oder Schütteln noch ½ Std. lang auf dem Wasserbade zum Sieden, gießt die erkaltete Lösung im Scheidetrichter auf Eis, worauf man das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd mit konz. Salzsäure in Lösung bringt. Nach Zugabe von etwas Äther trennt man die Benzolschicht ab, äthert die wäßrige Flüssigkeit dreimal mit je 50—75 ccm Äther aus, vereinigt mit dem Benzolauszug, schüttelt mit verd. Natronlauge durch, trocknet mit Chlorkalzium und destilliert nach dem Wegdampfen oder Abdestillieren des Lösungsmittels das Azetophenon aus einem Kölbchen mit tief angesetztem Rohr. Man fängt zwischen 190—210° auf. Besser ist eine Reinigung durch Vakuumdestillation.

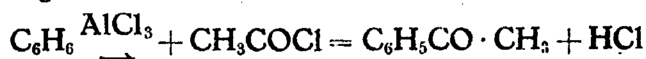
Ausbeute: 24—25 g.

---

[1] Die Ausbeute ist sehr von der einwandfreien Beschaffenheit des $AlCl_3$ abhängig.

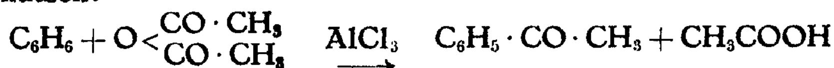
Eigenschaften: Farblose, blättrige Kristalle. F. 20,5° Kp. 202°. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

Vorgang: Die Friedel-Craftssche Synthese wird meist mit Säurechloriden ausgeführt:



$$C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} + CH_3COCl = C_6H_5CO \cdot CH_3 + HCl$$

Man kann aber auch, wie im vorliegenden Falle, ein Säureanhydrid benutzen:



$$C_6H_6 + O{<}{}^{CO \cdot CH_3}_{CO \cdot CH_3} \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3COOH$$

Die Funktion des $AlCl_3$ ist eine katalytische und seine Menge daher nicht an stöchiometrische Verhältnisse gebunden. Da aber das Reaktionsprodukt mit 1 Mol. $AlCl_3$ eine feste Additionsverbindung bildet, so muß man mindestens 1 Mol. $AlCl_3$ nehmen. Über die Wirkungsweise des $AlCl_3$ besteht noch keine Klarheit.

Literatur: G. 1936, 340.

62. Natrium acetylarsanilicum

Azetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium

[Arsazetin (E. W.)][1]



$$C_6H_4{<}{}^{NH \cdot COCH_3}_{AsO_3HNa} \; 4\,H_2O = 353{,}1$$

Ausgangsstoffe: 13,8 g p-Nitranilin,
8,0 g Natriumnitrit,
23,5 g Arsentrioxyd,
10,0 g reduziertes Eisen,
30—40,0 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
Natronlauge (1, 8 und 15%ig),
Natriumazetat,
Salzsäure, konz.,
Eis.

Geräte: Filtrierstutzen 1000 und 2000, Kolben 1000, Porzellanschale 1000, Rundkolben 250, vereinfachter Soxhletapparat, Saugflasche 250, kleine Nutsche, Azetylierungskölbchen mit Schliffrohr.

Dauer: 1—2 Tage (1).

I. p-Nitrophenylarsinsäure

Ausführung: 13,8 g Nitranilin werden in der Hitze in 60 ccm verd. Salzsäure (= 30 ccm 38%ige HCl + 30 ccm H_2O) gelöst; die

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Lösung gießt man auf 80 g Eis, das sich in einem Filtrierstutzen (1000) befindet. Man diazotiert nun bei 5—10°, indem man eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter kräftigem Rühren auf einmal hinzugibt. Man überzeugt sich durch Auftupfen auf Jodstärkepapier, daß die Diazotierung beendet ist (blauer Fleck!), verdünnt mit Wasser und Eis auf 1 l und stumpft unter Rühren mit 15%iger Natronlauge die freie Säure so weit ab, daß Kongopapier eben nicht mehr gebläut wird. Dann läßt man die Diazoniumlösung in 800 ccm 5%ige sekundäre Natriumarsenitlösung, die man vorher durch Auflösen von 23,5 g gepulv. Arsenigsäureanhydrid in 240 ccm 2-n-Natronlauge (8%ig, vorher titrieren!) und Verdünnen auf 800 ccm bereitet und in einen großen Filtrierstützen (2000) gebracht hat, in dünnem Strahl einfließen. Die Reaktion geht beim Umrühren mit einem Glasstab unter heftiger Stickstoffentwicklung fast augenblicklich zu Ende. Man engt jetzt in einer Porzellanschale auf etwa 400 ccm ein und fällt aus der dunklen Lösung durch Salzsäure schwach saure, harzige Nebenprodukte aus. Wenn die Fällung beendet ist, filtriert man die heller gewordene Lösung durch ein Faltenfilter und dampft die jetzt kongosaure Lösung so weit ein, bis die Ausscheidung von Kristallen beginnt. Beim Erkalten kristallisiert die p-Nitrophenylarsinsäure in schwach gelbgefärbten Nadeln aus. Sollte die Lösung nach dem Filtrieren noch stark gefärbt sein, so kocht man sie vor dem Eindampfen mit Tierkohle auf. Das Präparat muß in kalter Sodalösung leicht löslich sein, andernfalls ist ihm Arsenik beigemischt, von dem man es auf diese Weise trennen kann.

Ausbeute: 8—10 g.

II. p-Aminophenylarsinsäure

10 g Eisenpulver (Ferr. reduct.), 100 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure (38%ig) werden in einen 250-ccm-Kolben gebracht, auf dem ein vereinfachter Soxhletapparat (ohne seitlichen Heber) aufgesetzt ist. In die Hülse bringt man 6,5 g Nitrophenylarsinsäure. Man erhitzt den Kolben auf dem Drahtnetz zum Sieden, so daß etwa alle 2 Sek. ein gelbgefärbter Tropfen der Lösung herunterfällt. Die Extraktion soll in etwa ½ Std. beendet sein. Man setzt dann noch ½ Std. lang das Sieden fort, fügt 38 ccm 15%ige Natronlauge hinzu, kocht noch 5 Min. und saugt von der Hauptmenge des Eisenschlammes durch eine Nutsche ab. Dieser Schlamm wird noch 2mal mit je 100 ccm heißer, verdünnter, etwa 1%iger Natronlauge ausgekocht. Die vereinigten Filtrate dampft man auf 75 ccm ein, versetzt mit konz. Salzsäure bis zur eben kongosauren Reaktion und stumpft den Überschuß an Mineralsäure mit Natriumazetatlösung ab. Nach längerem Stehen scheidet sich die Arsanilsäure aus. Sie

wird aus 40—50 ccm heißem Wasser, wenn nötig unter Zusatz von wenig Tierkohle, umkristallisiert. (Das Natriumsalz wurde unter dem Namen Atoxyl benutzt!).

Ausbeute: 3—4 g.

III. Azetylaminophenylarsinsaures Natrium

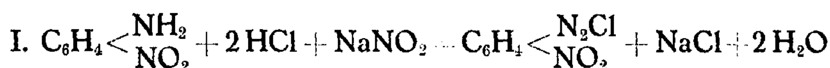
Das Produkt II. wird in einem Azetylierungskölbchen mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid und 2 g entwässertem Natriumazetat 1 Std. am Steigrohr auf dem Drahtnetz gekocht, dann in 250 ccm Wasser gegossen und bis zur Zerstörung des Azetanhydrids auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Azetylprodukt aus. Es wird abgesaugt und in der eben notwendigen Menge 10%iger Sodalösung gelöst. Das nötigenfalls durch Tierkohle entfärbte Filtrat scheidet beim Eindampfen das Natriumsalz aus. Gehalt 21,2—21,7% As.

Ausbeute: 3,5—4,5 g.

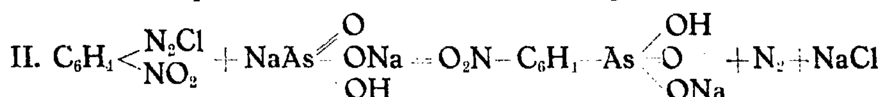
Eigenschaften: Weißes kristallinisches Pulver, löslich in etwa 10 T. H_2O (20°) oder in etwa 3 T. H_2O (50°).

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 440.

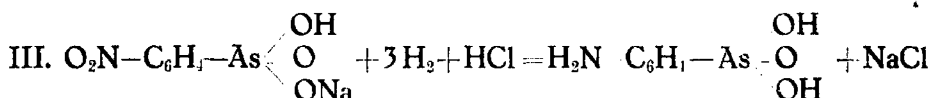
Vorgang:



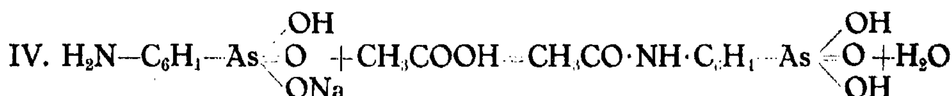
$$\text{I. } C_6H_4<^{NH_2}_{NO_2} + 2\,HCl + NaNO_2 = C_6H_4<^{N_2Cl}_{NO_2} + NaCl + 2\,H_2O$$



$$\text{II. } C_6H_4<^{N_2Cl}_{NO_2} + NaAs\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ - ONa\\ \searrow OH\end{smallmatrix} = O_2N-C_6H_4-As\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ = O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix} + N_2 + NaCl$$



$$\text{III. } O_2N-C_6H_4-As\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ = O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix} + 3\,H_2 + HCl = H_2N-C_6H_4-As\begin{smallmatrix}OH\\ = O\\ OH\end{smallmatrix} + NaCl$$



$$\text{IV. } H_2N-C_6H_4-As\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ = O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix} + CH_3COOH = CH_3CO\cdot NH\cdot C_6H_4-As\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ = O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H_2O$$

Literatur: G. 1936, 290.

63. Azetylchlorid

Essigsäurechlorid



$$CH_3\cdot CO\cdot Cl = 78{,}5$$

Ausgangsstoffe: 125 g Eisessig,
95 g Phosphortrichlorid,
4 g Natriumazetat, frisch geschmolzen.

Geräte: Destillierkolben 250, Tropftrichter 100, Thermometer 100°.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Ein 250 ccm fassender Destillierkolben wird mit einem Tropftrichter, Thermometer und absteigendem Kühler versehen. 125 g Eisessig werden im Kolben unter Kühlen langsam mit 95 g Phosphortrichlorid versetzt. Bei einer Temp. von 40—50° (Thermometer der Flüssigkeit!) läßt man stehen, bis sich zwei Schichten gebildet haben. Aus dem Wasserbad destillieren und Fraktion 45—55° sammeln; diese nochmals fraktionieren und von 50—55° auffangen. Nach Zusatz von 4 g frisch geschmolzenem Natriumazetat rektifiziert man ein drittes Mal.

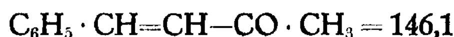
Ausbeute: Etwa 95 g.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeit. Kp. 53°.

Vorgang: $3\,CH_3 \cdot COOH + PCl_3 = 3\,CH_3 \cdot COCl + H_3PO_3$

Literatur: F. 233.

64. Benzalazeton



$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH{-}CO \cdot CH_3 = 146{,}1$$

Ausgangsstoffe: 20 g Benzaldehyd (Präp. 66),
30 g Azeton,
100 ccm Äther.

Geräte: Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 50, Vakuumdestillationsvorrichtung.

Dauer: 3 Tage (1/2).

Ausführung: Zu einer Mischung von 20 g Benzaldehyd, 30 g Azeton und 20 ccm Wasser (Erlenmeyer 250) fügt man unter Kühlung 10 ccm 10%ige Natronlauge. Unter häufigem Umschütteln läßt man 3 Tage bei Zimmertemp. stehen. Dann säuert man mit Essigsäure an und destilliert das überschüssige Azeton ab. Das ölige Benzalazeton wird mit Äther aufgenommen, mit Chlorkalzium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Kp. 151—153° (25 mm), 260—262° (760 mm).

Ausbeute: 14 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 41—42°, Kp. siehe oben.

Vorgang: $C_6H_5CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$
$= C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$

Literatur: He. 154.

65. Benzalchlorid


$C_6H_5 \cdot CHCl_2 = 160{,}9$

66. Benzaldehyd


$C_6H_5 \cdot CHO = 106{,}05$

67. Acid. bencoicum

Benzoesäure


$C_6H_5COOH = 122{,}05$

Ausgangsstoffe: 46 g Toluol,
5 g Phosphorpentachlorid,
150 g Schlämmkreide,
etwa 250 ccm Äther,
40%ige Natriumbisulfitlösung,
Chlor aus der Bombe.

Geräte: Rundkolben mit Ansatzstutzen 500, Thermometer, Rundkolben 1000, Ölbad, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Saugflasche 250, mittlere Nutsche, Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1 Tag.

I. Benzalchlorid

Ausführung: In einem 500-ccm-Rundkolben, der seitlich einen schräg nach oben gerichteten Ansatz besitzt und hier einen Kühler trägt, bringt man 46 g Toluol (½ Mol.) und 5 g Phosphorpentachlorid. Dann leitet man mit Hilfe eines Glasrohres, das bis auf den Boden geht, durch den Hauptansatz einen flotten Chlorstrom in das siedende Toluol ein. Da die Cl-Aufnahme im Sonnenlichte am schnellsten vor sich geht, baue man den Apparat möglichst so auf, daß direktes Sonnenlicht auffällt. Das überschüssige Chlor wird vom oberen Kühlerende aus durch ein Rohr ins Freie geleitet. Der Einleitungskolben wird tariert und mit der Cl-Einleitung aufgehört, wenn eine Zunahme von 30 g erreicht ist. Man kann auch ein Thermometer einhängen und mit dem Einleiten aufhören, wenn die Temp. auf 187° gestiegen ist. Zur Kontrolle wird gewogen. Diese Temp. entspricht dem Kp. des Gemisches mit der günstigsten Menge Benzalchlorid. Reines Benzalchlorid siedet erst bei 214°, während das nebenbei entstehende Benzylchlorid bei 156° siedet. Das Benzalchlorid kann durch Destillation gereinigt werden, zur Weiterverarbeitung ist das aber nicht nötig.

II. Benzaldehyd

Das rohe Benzalchlorid wird zur Neutralisation der bei der Verseifung entstehenden Säure mit 500 ccm Wasser und 150 g Schlämmkreide in einem Rundkolben (1000) mit aufgesetztem Kühler 4 Std. lang im Ölbade auf 130° (Thermometer im Öl) erhitzt. Danach wird der Benzaldehyd sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird 3mal mit möglichst wenig Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird in einer Stöpselflasche nach und nach unter Schütteln mit 40%iger Bisulfitlösung versetzt, bis der Benzaldehydgeruch verschwunden ist. Der Stopfen muß zum Druckausgleich öfters gelüftet werden. Nach einigem Schütteln erstarrt das Ganze zur Benzaldehyd-Bisulfit-Verbindung. Diese wird abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und durch Eintragen in überschüssige gesättigte Sodalösung zerlegt. Der freigesetzte Aldehyd wird sofort mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird wieder ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers der Aldehyd aus einem kleinen Kölbchen, am besten im CO_2-Strom fraktioniert. Kp. 178—182°.

Ausbeute: Etwa 35—40 g.

Eigenschaften: Farblose, nach Bittermandeln riechende ölige Flüssigkeit vom Kp. 179°.

Prüfung: DAB. 6, S. 90.

Vorgang: I. $C_6H_5CH_3 + 4\,Cl = C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2\,HCl$

II. $C_6H_5CHCl_2 + H_2O = C_6H_5CHO + 2\,HCl$

III. $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$

Anschlußpräparate: Zimtsäure 9, Benzalazeton 64, Zimtaldehyd 221.

III. Benzoesäure

Die bei der ersten Wasserdampfdestillation des Benzaldehyds verbleibende Flüssigkeit wird noch heiß durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat mit konz. HCl stark angesäuert. Beim Abkühlen scheidet sich die Benzoesäure, die aus dem als Nebenprodukt entstandenen Benzotrichlorid herrührt, in glänzenden Blättchen aus. Man filtriert ab und kristallisiert aus heißem Wasser um, wobei man jedoch nicht zu lange erhitzen darf, da die Säure mit H_2O flüchtig ist. F. 122°.

Ausbeute: Stark wechselnd.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 13.

Vorgang: IV. $C_6H_5CH_3 + 6\,Cl = C_6H_5 \cdot CCl_3 + 3\,HCl$

V. $C_6H_5CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_5COOH + 3\,HCl$

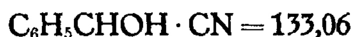
Literatur: Sch. 84; He. 68; G. 1936, 106, 210.

Anschlußpräparate: Benzoylchlorid 70,

Calc. bencoic. 42 und andere Salze.

68. Benzaldehydcyanhydrin

Mandelsäurenitril



$C_6H_5CHOH \cdot CN = 133{,}06$

Ausgangsstoffe: 30 g Benzaldehyd (Präp. 66),
100 g Natriumbisulfitlösung (40%ig),
24 g Kaliumzyanid,
(250 ccm Äther).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche, Scheidetrichter 250.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man gibt zu 100 g Bisulfitlösung allmählich 30 g frisch destillierten Benzaldehyd, schüttelt mehrere Min. kräftig durch, saugt und preßt das Additionsprodukt auf der Nutsche ab, wäscht es dort mit wenig Wasser, rührt mit Wasser zu einem Brei an und versetzt mit der erkalteten Lösung von 24 g Zyankali in 50 ccm Wasser. Es tritt Lösung ein, dann scheidet sich das Zyanhydrin ab und kann im Scheidetrichter getrennt werden. Zur Weiterverarbeitung auf Mandelsäure (Präp. 170) ist es rein genug; soll es aber zur Darstellung von Bittermandelwasser pharmazeutisch gebraucht werden, so löst man es in der zehnfachen Menge Äther, schüttelt die Lösung dreimal mit je 20 ccm Wasser aus, trocknet die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat und destilliert schließlich bei niedriger Temp. den Äther ab. Der Rückstand wird in ganz gefüllten Fläschchen aufgehoben, ist jedoch trotzdem nicht lange haltbar.

Ausbeute: 24—28 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 92.

Vorgang:

I. $C_6H_5CHO + NaHSO_3 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot SO_3Na$

II. $C_6H_5CHOH \cdot SO_3Na + KCN = C_6H_5CHOH \cdot CN + NaKSO_3$

Literatur: He. 138.

Anschlußpräparat: Mandelsäure 170.

69. Benzidin



$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2 = 184{,}12$

1. Aus Azobenzol

Ausgangsstoffe: 10 g Azobenzol,
50 ccm Alkohol (vergällt),
200 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
Zinkstaub.

Geräte: Rundkolben 250, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 10 g Azobenzol werden in einem Rundkolben (250) mit 50 ccm Alkohol angeschüttelt und mit 50 ccm konz. Salzsäure, sowie 50 ccm Wasser versetzt. Dann wird ein weiter, gut wirksamer Rückflußkühler aufgesetzt und auf dem Wasserbade bis zum lebhaften Sieden des Alkohols erhitzt. Dann wird in kleinen Anteilen so lange Zinkstaub durch das Kühlrohr gegeben, als das Reaktionsgemisch noch entfärbt wird. Hierbei spült der heraufdestillierende Alkohol den Zinkstaub aus dem Kühler in das Gemisch. Nun wird noch heiß abgesaugt und das Filtrat mit 150 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene salzsaure Benzidin durch ein gehärtetes Filter abgesaugt und mit konz. Salzsäure nachgewaschen. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure manchmal noch etwas Benzidinsalz aus.

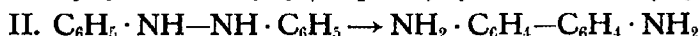
Ausbeute: Etwa 10 g.

Eigenschaften: Siehe bei Darstellung 2.

Vorgang: Azobenzol wird durch Zn in salzsaurer Lösung zu Hydrazobenzol reduziert, das sofort zu Benzidin umgelagert wird:



$$\text{I. } C_6H_5 \cdot N{=}N{-}C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 \cdot NH{-}NH \cdot C_6H_5$$



$$\text{II. } C_6H_5 \cdot NH{-}NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4{-}C_6H_4 \cdot NH_2$$

Siehe auch bei Darstellung 2.

Literatur: A. **207**, 330.

2. Aus Hydrazobenzol

Ausgangsstoffe: 9,2 g Hydrazobenzol (Präp. 146),
100 ccm 25%ige Salzsäure,
75 ccm 38%ige Salzsäure,
50 ccm Äther,
konz. Natronlauge.

Geräte: Kleine Saugflasche, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 9,2 g Hydrazobenzol werden in möglichst wenig Äther gelöst und zu 100 ccm mit Eis gekühlter 25%iger Salzsäure unter Umschütteln zugetropft. Das salzsaure Benzidin scheidet sich kristallinisch aus und wird nach Zusatz von 50 ccm rauch. Salzsäure (38%ig) und 1/2stünd. Stehen abgesaugt und mit 25 ccm konz. Salzsäure und dann mit wenig Äther gewaschen. Das salzsaure Salz kann aus heißem Wasser unter Zusatz von konz. Salzsäure zur schwach abgekühlten Lösung umkristallisiert werden.

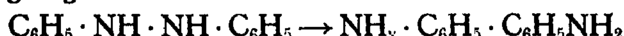
Ausbeute: 9—10 g.

Darstellung der freien Benzidinbase: Man versetzt eine in der Wärme unter Zugabe von etwas verd. Salzsäure hergestellte, nicht zu konz. Lösung des Salzes, die man rasch auf 15—20° abkühlt, mit einem kleinen Überschuß von konz. Natronlauge. Die kristallinisch abgeschiedene Base wird nach dem Absaugen gründlich mit Wasser ausgewaschen. Vor Zugabe der Lauge muß die Lösung des Salzes klar sein, andernfalls muß filtriert werden. Das Benzidin kann aus heißem Wasser oder aus wenig Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute: Fast quantitativ.

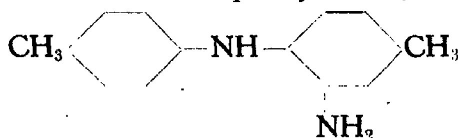
Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 128°.

Vorgang:



$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5NH_2$$

Diese Benzidinumlagerung wird durch konz. Mineralsäuren vermittelt. Sind die Para-Stellen durch Substituenten besetzt, dann entstehen Derivate des o-Amidophenylamins, z. B.



Literatur: G. 1936, 189.

Anschlußpräparat: Kongorot 162.

70. Benzoylchlorid

$C_6H_5CO \cdot Cl = 140{,}5$

Ausgangsstoffe:

40 g Benzoesäure (Präp. 67),
100 ccm Thionylchlorid (Präp. 182 i. anorg. Teil).

Geräte: Rundkolben 250, Fraktionierkolben 200, Kühlrohr, evtl. Vakuumdestillationsvorrichtung.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In einem Rundkolben (250) werden 40 g Benzoesäure mit 100 ccm Thionylchlorid übergossen am Rückflußkühler (möglichst mit Schliff, zur Not aber auch mit Korkstopfen) auf dem Wasserbade ½ Std. bis zum Nachlassen der anfangs heftigen Gasentwicklung (SO_2 und HCl) erhitzt. Dann gießt man den Kolbeninhalt in einen Fraktionierkolben (200) und destilliert mit absteigendem Wasserkühler auf lebhaft siedendem Wasserbad soweit als möglich das überschüssige Thionylchlorid ab. Dieses ist für dieselbe Operation wieder verwendbar. Nun legt man an Stelle des Wasserkühlers ein langes Kühlrohr vor und destilliert auf dem Drahtnetz oder mit schwach leuchtender Flamme das Benzoylchlorid über.

Nach einem beträchtlichen Vorlauf, der ebenfalls zusammen mit dem abdestillierten Thionylchlorid wieder verwendbar ist, geht die Hauptmenge zwischen 194 und 199° über. Durch Vakuumdestillation wird ein reineres Produkt erhalten.

Ausbeute: 40—42 g.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende, stechend eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp. 194°.

Vorgang: $C_6H_5COOH + SOCl_2 = C_6H_5COCl + HCl + SO_2$

Literatur: G. 1936, 127.

Anschlußpräparate: Hippursäure 13, Benzoylperoxyd 71, Benzyl. bencoic. 72, Naphthol. bencoic. 184.

71. Benzoylperoxyd



$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_{14}H_{10}O_4 = 242{,}1$

Ausgangsstoffe: 70,25 g = 58 ccm Benzoylchlorid,
21 g Ätznatron,
30 g Wasserstoffsuperoxyd (30%ig),
250 ccm Alkohol.

Geräte: 2 Kurzhals-Rundkolben 500, Tropftrichter 100, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

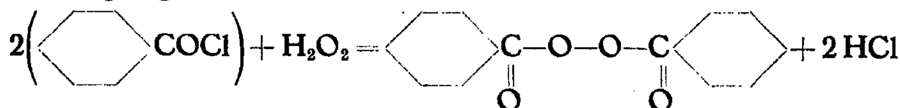
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: 21 g Ätznatron in 80 ccm Wasser im 250-ccm-Erlenmeyer lösen, abkühlen und unter Kühlung mit fließendem Wasser 33 g Wasserstoffsuperoxyd zusetzen, dann unter stetem Schütteln und Kühlen 58 ccm Benzoylchlorid aus dem Tropftrichter zutropfen und so lange weiterschütteln, bis der Geruch von Benzoylchlorid verschwunden ist. Das kristallisiert ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus einem Gemisch von 250 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser umkristallisiert und auf einem Tonteller an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Abdestillieren des Alkohols noch eine etwas unreine Fraktion von etwa 7 g gewonnen werden.

Ausbeute: Etwa 45 g = 70% der Theorie.

Eigenschaften: Weiße Kristalle, F. 103,5°, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen.

Vorgang:



Die zugesetzte Natronlauge dient zur Neutralisation der entstehenden Salzsäure und damit zur Verschiebung des Gleichgewichtes

nach der Seite der Benzoylperoxydbildung. Andererseits reagiert die Natronlauge mit dem Benzoylchlorid in der Kälte nur sehr langsam, so daß sich nur wenig Benzoesäure bildet und der obige Vorgang der vorherrschende ist. Der Vorgang ist analog der Schotten-Baumannschen Reaktion.

Literatur: V. II, 574.

72. Benzylum bencoicum

Benzoesäure-Benzylester, Benzylbenzoat

[Peruscabin (E. W.)][1]



$C_6H_5COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = 212$

Ausgangsstoffe: 30 g Benzoylchlorid (Präp. 70),
20 g Benzylalkohol (Präp. 35),
150 ccm Äther,
Natriumkarbonat.

Geräte: Rundkölbchen 100, Steigrohr, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 100 mit niedrig angesetztem Rohr.

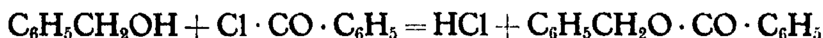
Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Das Benzoylchlorid und der Benzylalkohol werden in einem Rundkölbchen mit Steigrohr (Siedesteinchen!) auf dem Drahtnetz so lange im Sieden erhalten (etwa 1 1/2 Std.), bis keine HCl-Dämpfe mehr entweichen. Dann wird auf etwa 250 g Eis gegossen, mit Natriumkarbonat versetzt und bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, gerührt. Der ölig abgeschiedene Ester wird nun mit Äther aufgenommen (dreimal mit je 50 ccm), die ätherische Lösung mehrmals mit je 5 ccm Wasser gewaschen, ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther verdunstet oder abdestilliert. Rückstand wird aus einem kleinen Fraktionierkolben mit vorgelegtem Kühlrohr destilliert. Aufzufangen zwischen 310—350°. Eine nochmalige Destillation, am besten im Vakuum, liefert dann den reinen Ester. Kp. 323—324°.

Ausbeute: 30—35 g.

Eigenschaften: Farblose, ölige Flüssigkeit, Kp. 323—324°, in der Kälte weiße Kristalle vom F. 21°. Löslich in 1,5—2 T. Weingeist von 90 Vol.-% und in 10 T. Weingeist von 80 Vol.-%.

Vorgang:



$$C_6H_5CH_2OH + Cl \cdot CO \cdot C_6H_5 = HCl + C_6H_5CH_2O \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Literatur: Manuale.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

73. Bismutum bitannicum

Wismutbitannat

[Tannismut (E. W.)][1]

Ausgangsstoffe:

50,0 g basisches Wismutnitrat (Präp. 175 i. I. Bd.),
25,0 g Tannin (Präp. 75 i. III. Bd.),
100 g Ammoniakflüssigkeit.

Geräte: Porzellanmörser 250, Koliertuch oder Saugflasche 500, große Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst 50 g Wismutsubnitrat in 75 g Salpetersäure (48%ig), D = 1,3, und verdünnt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, die man dann wieder mit etwas Salpetersäure wegnimmt. Diese Lösung filtriert man in eine Mischung von 100 g Ammoniak (10%ig) in 150 ccm Wasser. Durch mehrfaches Dekantieren mit Wasser wäscht man die Hydroxydfällung ammoniumnitratfrei und reibt sie in einem Porzellanmörser zu einem dünnen Brei an. Dem Brei setzt man unter Rühren eine Lösung von 25 g Tannin in 80 ccm Wasser zu. Dann wird der Mörser mit der Mischung auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt, bis der anfänglich dünnflüssige Brei dick und schwer durcharbeitbar wird (etwa 3 Std.). Dies ist das Zeichen, daß die Tannatbildung erfolgt ist. Man rührt mit Wasser an, bringt den Brei auf ein Koliertuch oder eine große Nutsche und wäscht mit Wasser aus. Getrocknet wird auf Ton oder Glasplatten bei niedriger Temp. Dann pulvern und sieben.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 94.

Gehalt 17,9% Bi.

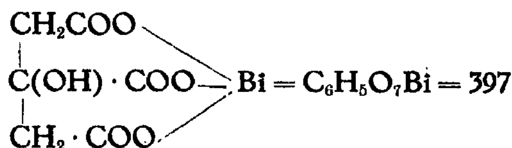
Vorgang: I. $Bi(NO_3)_3 + 3\,NH_4OH = Bi(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3$

II. $Bi(OH)_3$ + Acidum tannicum = Bismutum tannicum

Literatur: Schw. 179.

74. Bismutum citricum

Wismutzitrat, zitronensaures Wismut



[1] Siehe Fußnote S. 2.

Ausgangsstoffe:

40 g basisches Wismutnitrat (Präp. 175 i. anorg. Teil),
28 g Zitronensäure (Präp. 32 i. III. Bd.).

Geräte: Filtrierstutzen 2500, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 40 g basisches Wismutnitrat werden in einem Kolben mit 28 g Zitronensäure und 280 ccm Wasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich ein Tropfen der Mischung klar in Ammoniakflüssigkeit (10%) löst. Dann wird in einem Filtrierstutzen mit 2000 ccm Wasser versetzt, nach dem Abdekantieren abgesaugt und das Zitrat mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser geschmacklos abläuft. Das Salz wird bei 50—60° getrocknet.

Ausbeute: 60—65 g.

Eigenschaften: Weißes, amorphes oder mikrokristallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack, luftbeständig. Unlöslich in H_2O oder in Alkohol, löslich in Ammoniak und in den Lösungen der Alkalizitrate.

Vorgang: Einfache Umsetzung zwischen den Komponenten.

Literatur: H. I, 673.

75. Bismutum oxjodogallicum

Wismutoxyjodidgallat

[Airol (E. W.)][1]

$C_6H_2(OH)_3 \cdot COOBi \cdot OHJ$ 1, 2, 3, 5 = 522,0

I. Aus Bismutum oxyjodatum

Ausgangsstoffe:

28 g Wismutoxyjodid (Präp. 173 i. I. Bd.),
aus 42,5 g Wismutnitrat,
15 g Gallussäure (Präp. 43 i. III. Bd.).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Das am besten noch nutschenfeuchte Wismutoxyjodid aus 42,5 g Wismutnitrat wird in einer Porzellanschale mit 100 ccm Wasser angerührt und mit einem wäßrigen Brei von 15 g Gallussäure 1/2 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann gibt man 250 ccm Wasser hinzu, saugt ab, wäscht mit 40° warmem Wasser nach und trocknet schnell im Trockenschrank bei 80—90°.

Ausbeute: Etwa 40 g.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Eigenschaften: Dunkelgraugrünes, geruchloses Pulver, das in H_2O und Äther fast unlöslich ist. Löslich in warmer verd. HCl.
Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 98.
Literatur: Ph. Ztrh. 1927, **68**, 517.

II. Aus Bismutum subgallicum

Ausgangsstoffe:
40 g Wismutsubgallat (Präp. 76),
50 g Jodwasserstoffsäure (25%ig), (Präp. 193 i. anorg. Teil).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: 40 g Bismutum subgallicum werden mit Wasser in einem Becherglase zu einem dünnen Brei angerührt und hierzu 50 g 25%ige Jodwasserstoffsäure gegeben. Man digeriert einige Std. bei gewöhnlicher Temp. und dann 3—4 Std. auf dem Wasserbade, gießt die überstehende wertlose Flüssigkeit ab, rührt den Niederschlag mit Wasser an und digeriert wieder einige Std. mit Wasser auf dem Wasserbade. Schließlich nutscht man ab, wäscht mit warmem Wasser nach, trocknet bei niedriger Temp. und siebt.
Ausbeute: Etwa 45—50 g.
Eigenschaften: Gelbgrünes bis dunkelgraugrünes Pulver mit mindestens 20% Jod.
Prüfung: DAB. 6, S. 98.
Literatur: Schw. 10.

76. Bismutum subgallicum

Basisches Wismutgallat
[Dermatol (E. W.)][1]

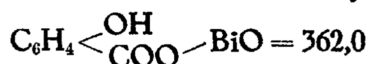

$C_6H_2(OH)_3 \cdot COO \cdot Bi(OH)_2$ 1, 2, 3, 5 = 412,1

(Enthält mindestens 46,6% Bi.)

Darstellungsvorschrift siehe DAB. 6, S. 102.

77. Bismutum subsalicylicum

Basisches Wismutsalizylat


$C_6H_4<^{OH}_{COO}>BiO = 362,0$

Darstellung des offiziellen Präparates siehe DAB. 6, S. 107.

[1] Siehe Fußnote S. 2.

78. Bismutum tribromphenylicum

Tribromphenolwismut

[Xeroform (E. W.)][1]

Zusammensetzung annähernd $(C_6H_2Br_3O)_2BiOH \cdot Bi_2O_3$

Ausgangsstoffe 50 g Tribromphenol (Präp. 226),
24,2 g krist. Wismutnitrat (DAB. 6, S. 96),
10,0 g Glyzerin,
6,0 g Natronhydrat,
250 ccm vergällter Alkohol,
etwas Benzol.

Geräte: Rundkolben 500, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einem Rundkolben (500) löst man 50 g Tribromphenol in einer klaren Mischung von 40 g Natronlauge (15%ig) entsprechend 6 g NaOH und 210 ccm Wasser und fügt unter kräftigem Schütteln eine Lösung von 24,2 g krist. Wismutnitrat in einer Mischung von 10 g Glyzerin und 90 ccm Wasser hinzu. Unter häufigem Schütteln läßt man 6 Std. stehen und erwärmt dann den Kolben im Wasserbade 1 Std. lang auf 50—60° und weiter noch kurze Zeit bzw. so lange, bis der Inhalt eine schöne zitronengelbe Farbe angenommen hat, die sich nicht weiter vertieft, auf dem siedenden Bade. Alsdann wird abgenutscht und mit kaltem Wasser nitratfrei gewaschen. Nunmehr wird der Niederschlag in einem Erlenmeyerkolben zweimal mit je 100 ccm heißem, vergälltem Alkohol durchgearbeitet und dann jedesmal abgesaugt. Zum Schluß wird auf der Nutsche noch mit 50 ccm heißem Alkohol nachgewaschen. Gibt das letzte alkoholische Filtrat beim Eingießen in Wasser noch eine Ausscheidung von Tribromphenol, so muß noch weiter mit heißem Alkohol gewaschen werden. Zum Schlusse wird zweckmäßigerweise mit Benzol nachgewaschen. Das Produkt wird dann auf Ton gestrichen und bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, am besten im Schwefelsäurevakuumexsikkator, in den man noch eine Schale mit geraspeltem, festem Paraffin stellt.

Ausbeute: 30—35 g.

Eigenschaften: Feines, schweres, zitronengelbes bis schmutzig orangegelbes Pulver, fast geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Gehalt mindestens 44,9% Bi.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 110.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Vorgang: I. $C_6H_2Br_3OH + NaOH = C_6H_2Br_3ONa + H_2O$

II. $3\,C_6H_2Br_3ONa + Bi(NO_3)_3 + H_2O$

$$= \begin{matrix} C_6H_2Br_3O \\ C_6H_2Br_3O \end{matrix} > BiOH + C_6H_2Br_3OH + 3\,NaNO_3$$

Außerdem enthält das Präparat noch 1 Mol. Bi_2O_3, das durch Hydrolyse eines Teils des Wismutnitrats entstanden ist.

III. $2\,Bi(NO_3)_3 + 6\,H_2O = 2\,Bi(OH)_3 + 6\,HNO_3$

IV. $2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,H_2O = Bi_2O_3 + 6\,HNO_3$

Literatur: H. I, 686; Schw. 182; Friedländer III, 1890—1894, 861.

79. Bismutum valerianicum

Baldriansaures Wismut, Wismutvalerianat

$C_4H_9 \cdot COO \cdot BiO = 356{,}1$

Ausgangsstoffe: 26,75 g Bismutsubnitrat,
10 g krist. Natriumkarbonat,
7,5 g Baldriansäure (Präp. 14).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Das Wismutnitrat wird in einer Reibschale mit wenig Wasser fein verrieben. Dann wird eine Lösung von 10 g Natriumkarbonat und 7,5 g Baldriansäure in 25 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch unter öfterem Umrühren eine Std. lang gelinde erwärmt. Das Wismutvalerianat wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 50—60° getrocknet.

Ausbeute: 18—19 g.

Eigenschaften: Schweres, weißes Pulver, das nach Baldriansäure riecht. In H_2O und Alkohol unlöslich.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: Erg.-B., S. 56.

Vorgang:

I. $2\,BiONO_3 + Na_2CO_3 = (BiO)_2CO_3 + 2\,NaNO_3$

II. $(BiO)_2CO_3 + 2\,C_4H_9COOH = 2\,C_4H_9 \cdot COO \cdot BiO + CO_2 + H_2O$

Literatur: H. 1, 687.

80. Biuret

$$NH\begin{matrix} <CO \cdot NH_2 \\ <CO \cdot NH_2 \end{matrix} = C_2H_5N_3O_2 = 103{,}1$$

Ausgangsstoffe: 50 g Harnstoff (Präp. 93),
Chlorgas (Präp. 187 anorg. Teil),
Bleiessig,

Schwefelwasserstoff
(Präp. 3 anorg. Teil),
verd. Ammoniak.

Geräte: Rundkolben 250, Schwefelsäurebad, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

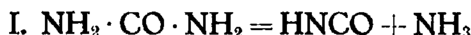
Dauer: 1 Tag (¼).

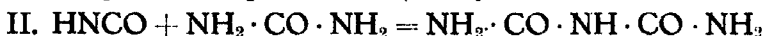
Ausführung: Man erhitzt 50 g Harnstoff im Schwefelsäurebad in einem trockenen Kolben (250). Sobald die Badtemp. 140° erreicht hat, leitet man in den Kolben Chlorgas ein. Alsbald tritt Gasentwicklung ein, so daß die ganze Masse ins Schäumen gerät. Nach etwa 1 Std. beginnt die Schmelze sich wieder zu verdicken. Sobald sie eine breiige und teigartige Beschaffenheit angenommen hat, wird das Einleiten von Chlor unterbrochen. Die Temp. soll währenddem nicht höher als 145—150° steigen. Nun wird der Inhalt des Kolbens in heißem Wasser gelöst und das Biuret durch Zusatz von Bleiessig von der vorhandenen Cyanursäure befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Das Biuret wird alsdann aus Wasser, zuletzt nochmals aus verd. Ammoniak umkristallisiert.

Ausbeute: 24 g reines Biuret.

Eigenschaften: Aus Wasser lange farblose Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser. F. gegen 190° (u. Zers.). H_2O-frei kristallisiert es aus Alkohol in großen Blättchen. Löslich in 80,25 T. H_2O (0°), in 64,93 T. H_2O (15°) und in 2,22 T. H_2O (106°), zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und CO_2.

Vorgang: Ziemlich kompliziert; wie aus der gleichzeitigen Bildung von Cyanursäure hervorgeht, entsteht wahrscheinlich unter NH_3-Abspaltung aus dem Harnstoff eine Cyansäure HNCO, die dann mit Harnstoff unter Bildung von Biuret weiterreagiert:

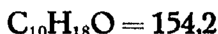

I. $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = HNCO + NH_3$


II. $HNCO + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Literatur: V. 1937, II, 221; Ann. 1898, **303**, 95, Anm.

81. Borneol

(Aus Kampfer)


$C_{10}H_{18}O = 154,2$

Ausgangsstoffe:

50 g Kampfer,
500 ccm evtl. mit Methanol vergällter Alkohol (96%ig),
60 g Natrium,
100 ccm Petroläther.

Geräte: Rundkolben 1000, Rückflußkühler mit weitem Innenrohr, Filtrierstutzen 5000, 2 Saugflaschen 250 und 1000, 2 Nutschen, groß und klein.

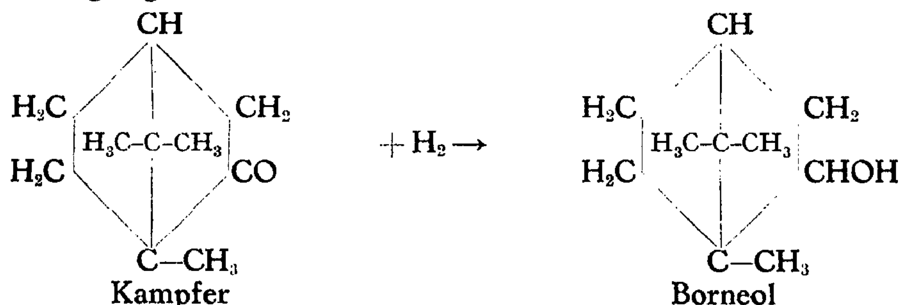
Dauer: Etwa 1½ Tage (¼).

Ausführung: 50 g Kampfer in 500 ccm vergälltem Alkohol im Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler lösen; dann innerhalb 1 Std. durch das Kühlrohr 60 g in dünne Streifen geschnittenes Natrium eintragen. Hierbei nicht kühlen! Falls die Reaktion gegen Ende zu träge wird, werden 50 ccm Wasser unter gutem Schütteln zugegeben und auf diese Weise alles Natrium gelöst. Reaktionsprodukt in 3—4 l kaltes Wasser gießen, nach einigen Std. das Borneol absaugen, auf der Nutsche zur Entfernung der Natronlauge mehrfach mit Wasser waschen, auf Tonteller streichen und bei gelinder Wärme trocknen. Das Borneol wird aus 80—100 ccm niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 46—48 g Rohprodukt = 92—95% der Theorie.

Eigenschaften: Weiße Schuppen mit kampferähnlichem Geruch; F. = 206—207°, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Vorgang:



Das Natrium entwickelt aus dem im Alkohol enthaltenen Wasser Wasserstoff, der die Ketongruppe reduziert. Das so dargestellte Borneol enthält etwas stereoisomeres Isoborneol.

Literatur: Wallach, A. (1885) **230**, 225; V. 1937, II, 365.

Anschlußpräparat: Isobornylchlorid 83.

82. Isobornylazetat und Isoborneol

aus Camphen

$C_{12}H_{20}O_2 = 196{,}2$
und $C_{10}H_{18}O = 154{,}2$

(Konstitutionsformel siehe unten!)

Ausgangsstoffe: 50 g Camphen (Präp. 90),
125 g Eisessig,

80— 90 g Alkohol,
2,5 g konz. Schwefelsäure,
20 g Kalihydrat.

Geräte: Scheidetrichter 250, Vakuumdestillationsvorrichtung, Claisenkolben 100, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: In einem Erlenmeyer (250) werden 50 g Camphen in 125 g Eisessig gelöst und mit einem Gemisch von 2,5 g konz. H_2SO_4 und 2,5 g H_2O unter zeitweiligem Schütteln 2—3 Std. auf dem Wasserbad auf 50—60° erwärmt. Das Reaktionsprodukt trennt sich zuerst in 2 Schichten, die beim Erwärmen wieder verschwinden. Nach beendeter Umsetzung wird aus der schwach rötlich gefärbten Lösung der Ester durch Zusatz von 100—150 ccm H_2O abgeschieden, im Scheidetrichter getrennt und dreimal mit je 50 ccm H_2O gewaschen. Durch Ausschütteln der Wasser mit Äther kann noch eine kleine Menge Isobornylazetat gewonnen werden. Die ätherische Lösung wird mit der Hauptmenge des Esters vereinigt und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird langsam im Vakuum fraktioniert. Bei einem Druck von 12 mm gehen bis 95° geringe Mengen Camphen und etwas Vorlauf über, der größte Teil dann zwischen 95 und 103° (Hauptmenge 100—102°).

Ausbeute: 60—62 g Isobornylazetat.

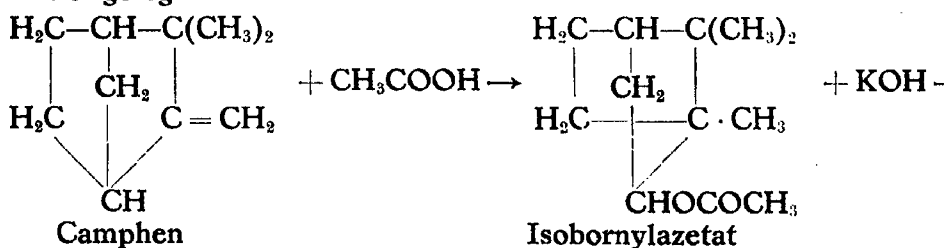
Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die nach Baldrian riecht. D = 0,9905; Kp_{12} 102° bzw. Kp_{15} 106—107°.

Umwandlung in Isoborneol: 50 g Isobornylazetat werden in 80—90 g Alkohol gelöst, mit 20 g Ätzkali versetzt und 1 Std. auf dem Wasserbade am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Eingießen der Lösung in kaltes Wasser wird das Isoborneol als schwach gelbe, halbfeste Masse abgeschieden, die nach zweistündigem Rühren weiß und kristallin wird. Die Kristalle werden abgesaugt und auf Ton getrocknet.

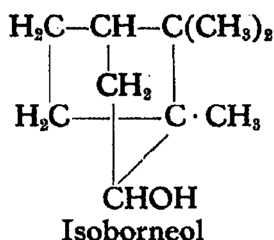
Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom F. 203—205°. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man ein Produkt vom F. 212°. Für die Umwandlung in Kampfer ist das Rohprodukt jedoch rein genug.

Vorgang:

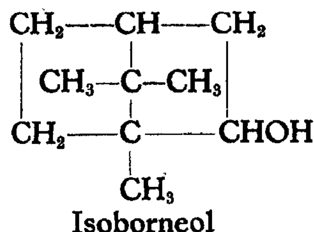


Camphen Isobornylazetat



Isoborneol

oder in der üblichen Form geschrieben:



Isoborneol

Bezüglich der eigenartigen Umlagerung siehe unter Camphen (Präp. 90).

Literatur: Journ. f. prakt. Chem. 49 (2), 1; U. 233.

83. Isobornylchlorid



$C_{10}H_{17}Cl = 172{,}6$

(Konstitutionsformel siehe unten!)

Ausgangsstoffe: 23 g Borneol (Präp. 81),
30 g Phosphorpentachlorid,
50 ccm Petroläther.

Geräte: 250-ccm-Rundkolben, langes Steigrohr, 1-l-Scheidetrichter, flache 100-ccm-Kristallisierschale, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Etwa 1 Tag.

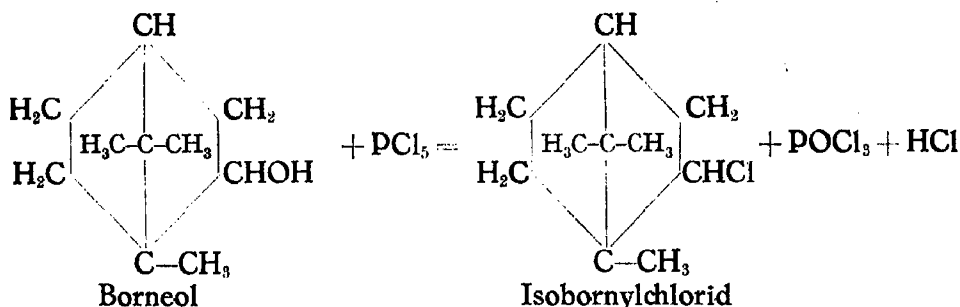
Ausführung: Unter gut ziehendem Abzuge werden 30 g Phosphorpentachlorid und 50 ccm niedrigsiedender Petroläther in den Rundkolben gebracht und ein Steigrohr aufgesetzt. Dann fügt man 23 g Borneol in kleinen Portionen unter vorübergehendem Lüften des Stopfens zu, die folgende Portion jedoch erst dann, wenn die HCl-Entwicklung wieder nachgelassen hat. Zum Schlusse wird die klare Flüssigkeit vom überschüssigen Phosphorpentachlorid abgegossen und im Scheidetrichter mit ½—¾ l Wasser 2—3mal gewaschen; zur Zerstörung der letzten Reste der Phosphorverbindungen wird die abgetrennte Petrolätherschicht mit 20 ccm Alkohol durchgeschüttelt und der Alkohol wieder durch Waschen mit Wasser (3mal 50 ccm) entfernt. Der Petroläther wird in einer Kristallisierschale durch Überleiten eines trockenen, kalten Luftstromes abgedunstet (Isobornylchlorid ist in der Wärme sehr flüchtig!). Das Rohprodukt wird scharf abgesaugt und aus wenig (etwa 20—30 ccm) absol. Alkohol unter Zusatz von etwas Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 19—20 g.

Eigenschaften: Kampferähnlich riechende, farblose Kristalle, F. 158°. Aus dem Isobornylchlorid ist zum Unterschiede von

Bornylchlorid (Präp. 206) das Cl leicht durch Kochen mit $^n/_2$ alkoh. KOH herauszuspalten.

Vorgang:



Literatur: Wallach, A. 230 (1885), 231; Vanino 1937, II, 366.

84. Bromoformium

Bromoform

$CHBr_3$ = 252,9

Ausgangsstoffe: 60 ccm Azeton,
150 ccm = 480 g Brom,
60 g Natriumkarbonat,
150—200 ccm 25%ige Natronlauge.

Geräte: Weithalskolben 2000, Tropftrichter 250, unten turbulierte Flasche oder großen Trichter, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In den Weithalskolben, der auf einem Strohkranz in einem auf 50° erwärmten Wasserbade steht, bringt man 60 ccm Azeton und 300 ccm einer 20%igen Sodalösung ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$). Man verschließt den Kolben mit einem dreifachdurchbohrten Kork, der ein langes Steigrohr oder Kühler, einen bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reichenden Tropftrichter (250) (mit Tropfenzähler) und ein kurzes Glasrohr trägt. Letzteres ist mit einem Gummischlauch verbunden, der zu einer mit Natronlauge gefüllten, unten tubulierten Flasche (500) oder zu einem aufgehängten größeren Trichter führt. Der Schlauch wird durch Quetschhahn geschlossen. Der Tropftrichter wird mit 150 ccm Brom beschickt, das man allmählich unter dauerndem Umschütteln in die warme alkalische Lösung eintropfen läßt, wobei sich bald unter Trübung Bromoform abscheidet. Sobald das Brom von der Lösung nicht mehr entfärbt wird, läßt man gleichzeitig mit dem Bromzulauf durch das zweite

Zulaufrohr konz. Natronlauge (25%ig) eintropfen mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit nie zu stark alkalisch wird. Es läßt sich dies daran kontrollieren, daß die Flüssigkeit stets schwach gelblich aussieht bzw. beim Abstellen des Natronzulaufs die Flüssigkeit sofort wieder die Farbe des Broms annimmt. Die Temp. muß konstant auf 50° gehalten werden. Man läßt absetzen und trennt das gebildete Bromoform im Scheidetrichter, wäscht es dreimal mit je 25 ccm Wasser aus, schüttelt dann dreimal mit je 25 ccm konz. Schwefelsäure und läßt jedesmal ½—1 Std. damit stehen, wäscht dann zweimal mit 25 ccm Wasser, zweimal mit 25 ccm Sodalösung und dann wieder zweimal mit 25 ccm Wasser und trocknet mit geglühter Soda. Nun wird im Kohlensäurestrom fraktioniert, wobei das bei 145 bis 156° Übergehende aufgefangen wird. Zur Stabilisierung wird 1% Alkohol zugesetzt.[1]

Ausbeute: 100—150 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 113. Kp. 150—151°.

Vorgang:



II. $CH_3CO \cdot CH_3 + 6\,Br = CH_3CO \cdot CBr_3 + 3\,HBr$

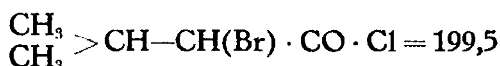


II. $CH_3CO \cdot CH_3 + NaOH = CH_3COONa + CHBr_3$

Tribromazeton

Literatur: E. II, 30; V. II, 15.

85. α-Bromisovalerylchlorid



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH{-}CH(Br) \cdot CO \cdot Cl = 199{,}5$$

Ausgangsstoffe: 40 g Isovalerylchlorid (Präp. 150),
63 g Brom.

Geräte: Rundkolben 150, Tropftrichter 50, Ölbad, Vakuumdestillationsvorrichtung, Claisen-Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: 40 g Isovalerylchlorid werden in einem mit Tropftrichter sowie Rückflußkühler mit oben angeschlossenem Gasableitungsrohr versehenen Rundkolben (150—200) im Ölbade auf 60° erhitzt. Dann läßt man im Verlaufe von 2 Std. 63 g Brom hinzutropfen, wobei man die Temp. langsam bis auf 100° steigert. Nach einer weiteren halben Std. wird im Vakuum fraktioniert. Das Säurechlorid geht unter 35 mm Druck bei 85—88° über.

---

[1] Die abgetrennte wäßrige Flüssigkeit enthält etwa 300 g Natriumbromid und wird zweckmäßig hierauf (nach der Neutralisation mit wäßriger HBr) verarbeitet (Präparat Nr. 14 im anorgan. Teil).

Ausbeute: 45—48 g.

Eigenschaften: Gelbe Flüssigkeit, an der Luft rauchend, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig. Kp. siehe oben.

Vorgang:



$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COCl + Br_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(Br) \cdot COCl + HBr$$

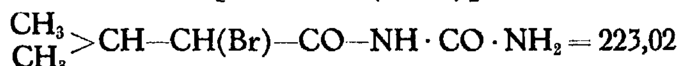
Literatur: Fourneau 259.

Anschlußpräparat: Bromural 86.

86. α-Bromisovalerianylharnstoff

Bromisovalerianylureid

[Bromural (E. W.)][1]



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CH(Br)-CO-NH \cdot CO \cdot NH_2 = 223{,}02$$

Ausgangsstoffe: 13 g α-Bromisovalerylchlorid (Präp. 85),
10 g Harnstoff (Präp. 93),
verd. Alkohol.

Geräte: Rundkölbchen 50 oder weites großes Reagenzglas, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

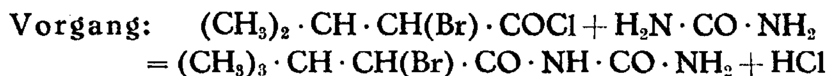
Ausführung: 10 g Harnstoff werden mit 13 g Bromvalerylchlorid in einem kleinen Rundkölbchen oder großen Reagenzglas auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Reaktion eintritt. Das Gemisch verflüssigt sich und wird nach einiger Zeit wieder fest. Man löst den Kolbeninhalt in wenig heißem verd. Alkohol und läßt kristallisieren. Die Umkristallisation wird wiederholt, bis der F. bei 147—149° liegt.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften: Weißes, geruchloses Kristallpulver, F. unscharf 147—149°, in Weingeist und Äther leicht, in kaltem H_2O nur wenig, in siedendem unter Zersetzung löslich.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 115.

Vorgang:



$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(Br) \cdot COCl + H_2N \cdot CO \cdot NH_2$$
$$= (CH_3)_3 \cdot CH \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HCl$$

Literatur: Fourneau 260.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

87. Calcium acetylosalicylicum

Azetylsalizylsaures Kalzium



$$\left[C_6H_4<^{O\cdot OCCH_3}_{COO\cdot}\right]_2 Ca\cdot 2\,H_2O = 434$$

Ausgangsstoffe: 25 g Azetylsalizylsäure (Präp. 3),
11 g Kalziumazetat,
etwa 185 ccm Methanol,
50 ccm Äther.

Geräte: Becherglas 250—400, mittlere Nutsche mit Saugflasche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 25 g Azetylsalizylsäure in 125 ccm Methanol im zugedeckten Becherglase in der Kälte lösen. 11 g Kalziumazetat in 35 ccm Wasser lösen (vorher auf vollständige Löslichkeit prüfen, da Kalziumazetat oft $CaCO_3$ enthält!), dann die Azetatlösung unter dauerndem Rühren durch ein kleines Filter in die alkoholische Azetylsalizylsäurelösung filtrieren. Sehr bald beginnen sich die weißen Kristalle des Kalziumazetylsalizylats abzuscheiden. Nach beendetem Zusatz wird noch 1 Std. lang weitergerührt. Die Mischung bildet jetzt einen dicken Kristallbrei, der auf der Nutsche abgesaugt, 3mal mit je 20 ccm Methanol und 2mal mit je 25 ccm Äther gewaschen und bei Zimmertemp. getrocknet wird.

Ausbeute: 22—24 g.

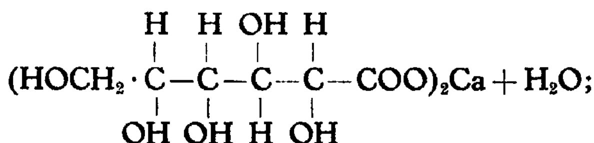
Eigenschaften: Kleine weiße Kristallnadeln, leicht löslich in H_2O (1:4) mit neutraler Reaktion. Die Lösung ist fast geschmacklos; sie ist jedoch nicht beständig, da sich die Azetylsalizylsäure bald in Essigsäure und Salizylsäure spaltet.

Vorgang: Einfache Umsetzung zwischen den Komponenten.

Literatur: Friedlaender XI, 1912—1914, S. 899—900, Beispiel 2. DRP. 253924 (1912).

88. Calcium gluconicum

Kalziumglukonat



$$(HOCH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COO)_2Ca + H_2O;$$

Ausgangsstoffe: 50 g Glukose (Traubenzucker),
50 g Brom,
Natriumkarbonat,
Kalziumkarbonat.

Geräte: Fraktionierkolben 500, maßanalytische Geräte, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 3—4 Tage.

Ausführung: Zu einer Lösung von 50 g Glukose in 250 ccm Wasser fügt man 50 g Brom und läßt 4 Std. unter öfterem Umschütteln stehen. Das flüssige Brom ist nach dieser Zeit verschwunden. Nach 48stünd. Stehen destilliert man das überschüssige Brom und einen Teil der entstandenen Bromwasserstoffsäure bei einer Wasserbadtemp. von 60° im Vakuum ab. Es wird nur so lange destilliert, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und bleibt, aber nicht so weit, daß sie sich wieder gelb färbt. Nun muß zunächst die vorhandene HBr mit Soda neutralisiert werden. Um die dazu notwendige Menge berechnen zu können, stellt man nach dem Erkalten das Vol. fest. 10 ccm der Lösung neutralisiert man dann nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit 0,1-n-NaOH und titriert nach Zusatz von Kaliumchromat als Indikator mit 0,1-n-$AgNO_3$ bis zur Braunfärbung weiter. Aus dem auf die Gesamtflüssigkeitsmenge umgerechneten $AgNO_3$-Verbrauch berechnet sich die zur Neutralisation der Bromwasserstoffsäure zuzusetzende Menge Soda (1 ccm 0,1-n-$AgNO_3$ = 5,3 mg Na_2CO_3). Nach dem Zusatz dieser Menge bindet man die Glukonsäure mit Kalziumkarbonat, von dem man so viel zusetzt, daß etwas ungelöst bleibt. Das Neutralisieren mit Kalziumkarbonat soll bei etwa 90° erfolgen und etwa ½—1 Std. dauern, damit das beim Abdestillieren der Bromwasserstoffsäure gebildete Lakton der Glukonsäure gespalten und gleichfalls neutralisiert wird. Das Filtrat erstarrt bei mehrtägigem Stehen bei 0° zu einem Brei von glukonsaurem Kalzium, das abgesaugt und aus der doppelten Menge Wasser umkristallisiert wird. Die Mutterlauge wird eingeengt, zur Spaltung des Laktons nochmals mit etwas Kalziumkarbonat versetzt, filtriert und zur Kristallisation in den Eisschrank gesetzt.

Ausbeute: 46—48 g = etwa 75% der Theorie an rohem Ca-Salz.

Eigenschaften und Prüfung: Farblose feine Kristalle, 1 g Ca-Salz soll nach mehrmaligem Befeuchten und Abdampfen mit verd. H_2SO_4 und schwachem Glühen 0,3037 g $CaSO_4$ hinterlassen.

Vorgang: Die Glukose wird durch Brom zur Glukonsäure oxydiert, wobei gleichzeitig HBr entsteht.

Literatur: Zuckerind. 1919, 122.

89. Calcium lacticum

Kalziumlaktat, milchsaures Kalzium



$(CH_3 \cdot CHOH \cdot COO)_2Ca \cdot 5\,H_2O = 308{,}23$

Ausgangsstoffe: 25 g Milchsäure,
etwa 15 g Kalziumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: 5 Tag (¼).

Ausführung: In ein heißes Gemisch von 25 g Milchsäure (DAB. 6) und 125 ccm Wasser wird reines Kalziumkarbonat (etwa 15 g) eingetragen, bis ein geringer Teil des Karbonats ungelöst bleibt. Die Lösung wird heiß filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Auch kann man durch Zugabe einer größeren Menge Azeton das Salz aus der konz. Lösung ausfällen. Das Salz wird abgesaugt, mit Azeton und dann mit Äther nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. Aus der Mutterlauge können durch weiteres Einengen noch einige Gramm Laktat gewonnen werden.

Ausbeute: 32—35 g.

Eigenschaften: Weißes, kristallinisches Pulver, langsam löslich in 20 T. kaltem, leicht in siedendem H_2O, wenig löslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Alkohol. Wäßrige Lösung reagiert neutral.

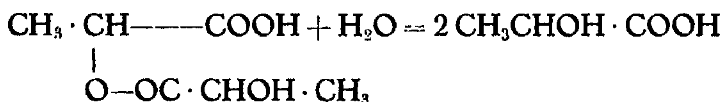
Prüfung: DAB. 6, S. 124.

Vorgang:



I. $2\,CH_3CHOH \cdot COOH + CaCO_3 = (CH_3CHOH \cdot COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$

II. Die in der offizinellen Milchsäure enthaltene Laktylmilchsäure wird in der Wärme verseift, worauf die freiwerdende Milchsäure mit dem $CaCO_3$ reagieren kann.



$$CH_3 \cdot CH(O{-}OC \cdot CHOH \cdot CH_3){-}{-}COOH + H_2O = 2\,CH_3CHOH \cdot COOH$$

Literatur: H. I, 749.

90. Camphen



$C_{10}H_{16} = 136{,}12$

(Konstitutionsformel siehe unten.)

Ausgangsstoffe: 190 g Phenol (Präp. 198),
75 g Ätzkali,
100 g Pinenhydrochlorid (Präp. 206),
(Bornylchlorid).

Geräte: Jenaer Rundkolben 400, Scheidetrichter 250, Saugflasche 250, mittlere Nutsche, Rundkolben 100, Fraktionieraufsatz.

Dauer: 1 Tag.

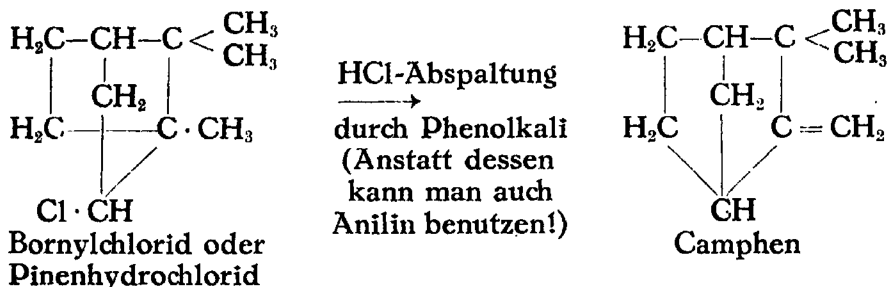
Ausführung: In dem Rundkolben (400) werden 190 g Phenol geschmolzen und 75 g zerstoßenes Ätzkali eingetragen, worauf bis zur Lösung erwärmt wird. Der Kolben wird alsdann mit Thermometer und einem abwärts gerichteten Kühler versehen, um das bei der Reaktion abgespaltene Wasser durch vorsichtiges Erhitzen langsam abzudestillieren, wobei gleichzeitig etwas Phenol mit übergeht. Ist alles Wasser entfernt und die Temp. auf etwa 180° gestiegen, so läßt man etwas abkühlen und fügt 100 g Pinenhydrochlorid hinzu. Die Schmelze wird alsdann unter zeitweisem Schütteln während 2—3 Std. im Sieden gehalten und dann das gebildete Camphen mit nach unten gerichtetem Kühler langsam abdestilliert, wobei schließlich die Temp. der Dämpfe auf 180° (Siedepunkt des Phenols) steigt. Anfangs geht reines Camphen (Kp. 150—160°) über, später steigende Mengen von Phenol. Wenn sich eine Probe des Destillates klar in verd. Natronlauge löst, wird das Erhitzen unterbrochen und das Destillat mit Wasser und dann mit verd. Natronlauge geschüttelt, wobei das Camphen, besonders beim Abkühlen in Eis, zu dicken Kristallklumpen erstarrt. Sie werden durch ein Stoffilter abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Sollten hierbei kleine Mengen öliger Bestandteile mit durch das Filter gehen, so werden diese abgetrennt und mit der Hauptmenge des festen Produktes vereinigt. Dann wird das Camphen in einem kleinen Kolben durch Erhitzen auf dem Wasserbade geschmolzen, das flüssige Camphen, wenn nötig von den Wassertropfen abgegossen, mit Chlorkalzium durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet, abermals abgegossen und endlich unter Zuhilfenahme eines mit Glaskugeln gefüllten Fraktionieraufsatzes fraktioniert. Vom Rohprodukt (65—72 g) geht die Hauptmenge zwischen 155 und 160° über und erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Kristallmasse. Das Produkt ist chlorfrei, während der Destillationsrückstand noch geringe Mengen von Pinenhydrochlorid enthält.

(Das gebrauchte Phenol, das sich teilweise im Destillationsrückstande, teilweise in den alkalischen Laugen befindet, wird durch Salzsäure abgeschieden und mit wenig Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium wird es auf dem Wasserbade vom Äther befreit und durch Destillation gereinigt. Kp. 180—183°, Ausbeute 150—160 g. Das Phenol wird zweckmäßig für den gleichen Zweck wieder verwendet.)

Ausbeute: 55—60 g. Camphen.

Eigenschaften: Weiße Kristalle vom F. 42—43°.

Vorgang: Es handelt sich um eine eigenartige Umlagerung, über dessen Mechanismus in den Ber. d. D. chem. Ges. 1920, **53**, 1815 bis 1829 nachzulesen ist. Um den Reaktionsverlauf etwas durchsichtiger zu machen, sei die sonst für Bornylchlorid übliche Formel (siehe Präp. 206) im folgenden etwas anders geschrieben:



Literatur: U. 232; Ber. d. D. chem. Ges. 1896, **29**, 696; 1920, **53**, 1815; V. 1937, II, 362.

91. Camphora

Kampfer

$C_{10}H_{16}O = 152{,}2$

(Konstitutionsformel siehe unten.)

Ausgangsstoffe: 30 g Isoborneol (Präp. 82),
60 g konz. Salpetersäure (D 1,4),
12 g rauch. Salpetersäure (D 1,5),
Eis.

Geräte: Rührvorrichtung, kleine Saugflasche u. Nutsche, Wasserdampfdestillationsvorrichtung mit 500-ccm-Rundkolben, weiter Kühler.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: 30 g Isoborneol vom F. 203—205° werden unter Rühren innerhalb 20—30 Min. in kleinen Anteilen bei einer Temp. von 20—25° in ein Gemisch von 60 g konz. Salpetersäure (D = 1,4) und 12 g rauch. Salpetersäure (D = 1,5) eingetragen. Jedes Körnchen Borneol löst sich in der Säure unter Zischen, Temperaturerhöhung und Entwicklung von nitrosen Gasen auf. Es ist deshalb intensiv umzurühren und zu kühlen. Nach beendigter Oxydation hat sich die Salpetersäureverbindung des Kampfers als ölige, schwach gefärbte Schicht ausgeschieden. Man setzt das Rühren noch 30—40 Min. fort und gießt dann unter Rühren langsam auf Eis. Hierbei scheidet sich der Kampfer in weißen Klumpen aus, die abgesaugt und mit etwas Eiswasser gewaschen werden. Das Rohprodukt schmilzt bei

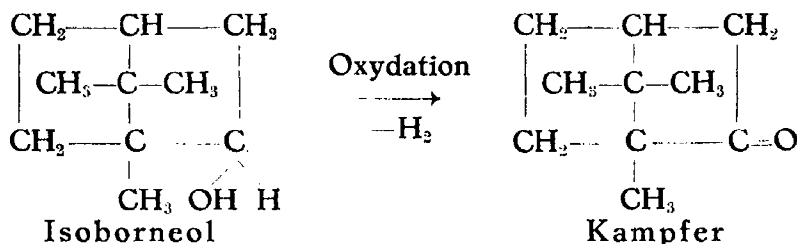
etwa 168° und enthält noch Stickoxyde. Zur Reinigung wird der Rohkampfer unter Zusatz einer verd. wäßrigen Lösung von 3—5 g Natriumhydroxyd und 4—5 g Kaliumpermanganat mit Wasserdampf destilliert, wobei man einen sehr weiten Kühler benutzt, da der Kampfer sich im Kühler festsetzt und das Rohr leicht verstopft. Zweckmäßig unterbricht man hin und wieder die Destillation und entfernt den Kampfer mittels eines langen Glasstabes. Das Produkt wird auf Ton getrocknet.

Durch Neutralisation der salpetersauren Lösung mit Kalk und darauffolgender Wasserdampfdestillation lassen sich noch 2,5 g Kampfer vom F. 169—170° erhalten. Wegen der Flüchtigkeit des Kampfers ist bei allen Operationen gut zu kühlen.

Ausbeute: 25—27 g.

Eigenschaften: Weiß, kristallin, F. 174—176°, typischer Geruch. Siehe DAB. 6, S. 127. Opt. inaktiv, während für natürlichen Kampfer $[\alpha]_D 20 = +44{,}22°$ für eine 20%ige absol. alkoholische Lösung ist. Beim Verreiben mit Phenolen, Menthol oder Chloralhydrat verflüssigt sich Kampfer. Um ihn zerreiben zu können, muß man ihn zuvor mit Äther oder Weingeist besprengen.

Vorgang:



Isoborneol Kampfer

Literatur: U. 235; Chem. Ind. **29**, 243.

92. Camphora monobromata

Bromkampfer

$C_{10}H_{15}OBr = 231$

Ausgangsstoffe:

50 g natürlicher (kein synthetischer!) Kampfer,
54 g (= 17,5 ccm) Brom,
100—200 ccm Methylalkohol.

Geräte: Rundkolben 1000, Stehkolben 500, Tropftrichter 50—100, Glasrohr 1,50 m lang, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Der Rundkolben ist mit einem doppelt durchbohrten paraffinierten Kork verschlossen, durch den ein Tropf-

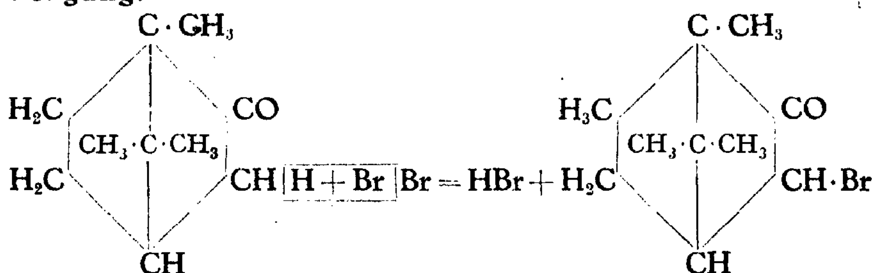
trichter und das lange Ende eines weiten Glasrohres führt. Letzteres geht ungefähr 80 cm aufwärts, dann 40 cm waagerecht und schließlich 30 cm abwärts und mündet, durch einen Kork mit einem seitlichen Einschnitt darin befestigt, in einem 500-ccm-Stehkolben unmittelbar über dem darin befindlichen Wasser (200 ccm). Man bringt in den großen Kolben 50 g natürlichen (!) Kampfer, in den Tropftrichter 54 g Brom. Unter Umschwenken läßt man das Brom eintropfen und beginnt nach dem Abklingen der Hauptreaktion vorsichtig mit dem Erwärmen (Wasserbad). Man schüttelt öfters um; da sich die Bromwasserstoffdämpfe lebhaft entwickeln, darf man jedoch nicht zu heftig schütteln, eventuell muß der Kolben hin und wieder gekühlt werden. Durch 3stünd. Erhitzen wird die Reaktion zu Ende geführt.

Der flüssige Kolbeninhalt wird in kaltes Wasser eingegossen, wobei sich der Bromkampfer fest abscheidet. Man nutscht ihn ab und wäscht so lange mit Wasser, bis keine Br' mehr mit $AgNO_3 + HNO_3$ nachzuweisen ist. Das Rohprodukt wird in siedendem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle gelöst, filtriert, mit Wasser bis zur gerade bestehenbleibenden Trübung, dann wieder mit Methylalkohol bis zur Klärung versetzt und nochmals kurz erwärmt. Nach dem Erkalten wird die erste Kristallisation durch Absaugen von der Mutterlauge, die vorsichtig mit mehr Wasser versetzt eine weitere Kristallisation gibt, getrennt.

Ausbeute: Etwa 45—50 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom F. 76°, unlöslich in H_2O, löslich in 15 T. Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und fetten Ölen.

Vorgang:



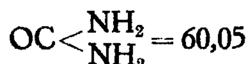
Die hierbei entstehende HBr wird von dem in dem Stehkolben befindlichen Wasser aufgenommen. Die Lösung kann auf Acidum hydrobromicum (Präp. 191 anorg. T.) oder Kalium bromatum (Präp. 37 anorg. T.) verarbeitet werden. Ist das Produkt sehr unrein, so kristallisiert man einen Teil aus Methanol ohne Wasserzusatz um und benutzt diese Kristalle zum Impfen der Hauptlösung.

Literatur: Schw. 226.

93. Carbamidum, Urea

Carbamid, Harnstoff

(synthetisch; aus Harn s. Präp. 138 i. III. Bd.)



$$OC<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = 60{,}05$$

Ausgangsstoffe: 80 g wasserfreies, gelbes Blutlaugensalz,
30 g Kaliumkarbonat,
150 g Mennige,
80 g Ammoniumsulfat,
250 ccm Alkohol.

Geräte: Eisenschale, Eisenblech.

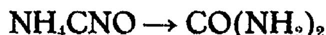
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 80 g entwässertes gelbes Blutlaugensalz, aus dem kristallisierten Salz durch Erhitzen in einer Eisenschale über freiem Feuer zu gewinnen, werden mit 30 g Kaliumkarbonat gut gemischt und in einer eisernen Schale bis zur ruhigen Schmelze erhitzt. In die Masse trägt man in kleinen Portionen 150 g Mennige ein und erhitzt dann noch 15 Min. zum Schmelzen. Schmelzmasse auf ein Eisenblech gießen und nach dem Erkalten zerkleinern und in 160 g Wasser lösen. Das Filtrat ist mit einer Lösung von 80 g Ammoniumsulfat in 160 g Wasser zu versetzen. Man engt durch Erhitzen auf dem Wasserbade stark ein und läßt erkalten; dabei scheidet sich Kaliumsulfat aus, das man abfiltriert. Filtrat zur Trockene bringen und Rückstand mit siedendem Alkohol extrahieren. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert der Harnstoff in farblosen Prismen.

Ausbeute: Etwa 45 g.

Eigenschaften: Farblose Prismen mit kühlendem Geschmack. Löslich in 1 T. H_2O, in 5 T. Alkohol, in 1 T. siedendem Alkohol F. = 132–133°.

Vorgang: Das Ferrozyanid wird in alkalischer Schmelze mit Mennige zu zyansaurem Kalium oxydiert. Dieses geht mit Ammoniumsulfat bei doppelter Umsetzung in zyansaures Ammonium und Kaliumsulfat über. Bei Eindampfen der wäßrigen Lösung dieses Salzes tritt molekulare Umlagerung zu Harnstoff ein.



$$NH_4CNO \rightarrow CO(NH_2)_2$$

Bemerkungen: Im großen wird heute Harnstoff durch Erhitzen von Ammoniumkarbonat oder von Ammoniak und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Katalysatoren unter Druck hergestellt.

Literatur: H. I, 804.

Anschlußpräparate: Carbamid. nitric. 138,
Harnstoff-Wasserstoffsuperoxyd 139.

94. Chininum acetylosalicylicum

Azetylsalizylsaures Chinin

[Xaxaquin (E. W.)][1]



$$CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{29}H_{31}N_2O_6 = 503,25$$

Ausgangsstoffe: 16,2 g wasserfreies Chinin (Präp. 97),
9,0 g Azetylsalizylsäure (Präp. 3),
etwa 150 ccm Weingeist,
etwa 25 ccm Äther.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Das Chinin und die Azetylsalizylsäure werden jedes für sich in je 50 ccm Weingeist gelöst und die Lösungen gemischt. Nach 24 Std. wird das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit wenig Weingeist und dann mit 25 ccm Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. In der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit bleiben etwa 2,5 g des Salzes zurück, die man durch Abdunsten des Lösungsmittels noch gewinnen kann. Diese zweite Kristallisation ist nötigenfalls nochmals aus möglichst wenig Weingeist umzukristallisieren.

Ausbeute: 20—22 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, sehr schwer löslich in H_2O, in Weingeist 1:40. F. 157°.

Vorgang: Einfache Salzbildung der Azetylsalizylsäure mit der Chininbase.

Literatur: H. I, 941.

95. Chininum cinnamylicum

Zimtsaures Chinin



$$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_9H_8O_2 = 472,27$$

Ausgangsstoffe: 10 g Chininhydrochlorid,
4,3 g zimtsaures Natrium (Präp. 187).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst 10 g Chininhydrochlorid in 200 ccm warmem Wasser und setzt unter Umrühren eine Lösung von 4,3 g zimtsaurem Natrium in 50 ccm Wasser hinzu. Nach einiger Zeit wird das ausgefällte Salz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 11,5 g.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver, fast unlöslich in H_2O. Löslich in Weingeist. Gehalt mindestens 66% Chinin.
Prüfung und Gehaltsbestimmung: Erg.-B. 5, S. 72.
Vorgang: Einfache Umsetzung zwischen den Salzen.
Literatur: H. I, 942.

96. Chininum ferro citricum

Gehalt 9—10% Chinin und 21% Eisen.

Darstellungsvorschrift siehe DAB. 6, S. 145.

97. Chininum hydratum

Chininhydrat



$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O = 378$

Ausgangsstoffe: 26 g Chininsulfat (mit 16% H_2O-Gehalt),
oder 23 g Chininhydrochlorid,
100 g Ammoniakflüssigkeit (10%ig).

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Das Chininsalz wird in 800 ccm Wasser unter Zusatz von 20 g verd. Schwefelsäure (1 + 5) gelöst. Dann fügt man unter Umrühren 100 g Ammoniakflüssigkeit (10%ig) hinzu und läßt 1 Std. lang stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit 500 bis 600 ccm Wasser nach und trocknet bei gewöhnlicher Temp.
Ausbeute: Beim Sulfat etwa 20 g; beim Hydrochlorid etwa 19 g. Soll die wasserfreie Base hergestellt werden, so muß das Hydrat bei 110—125° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, wobei etwa 14% H_2O abgegeben werden.
Eigenschaften: Weißes mikrokristallines Pulver von sehr bitterem Geschmack. F. 57° wird beim weiteren Erhitzen unter H_2O-Abgabe wieder fest und schmilzt wasserfrei bei 175°. In H_2O sehr schwer löslich (1:1670), löslich in 6 T. Weingeist, 5 T. Chloroform, etwa 20 T. Äther, 200 T. Glyzerin, schwer in Petroläther, Benzin oder Benzol. Lösungen drehen links. H_2O-Gehalt rechnerisch 14,28%. An trockener Luft oder beim Erwärmen verliert es einen Teil des Kristallwassers, bei 40—50° gibt es 2 Mol. H_2O ab, bei 100° wird es H_2O-frei.
Vorgang: Abscheidung der schwachen Chininbase aus ihren Salzen durch einen großen Überschuß der stärkeren Base Ammoniak. Wird NH_3 nicht in großem Überschuß angewendet, dann enthält die Fällung noch Chininsulfat.
Literatur: H. I, 940.
Anschlußpräparat: Chinin. acetylosalicyl. 94.

98. Chininum phenylchinolincarbonicum

Phenylcinchoninsaures Chinin



$C_{16}H_{11}O_2N \cdot C_{20}H_{24}O_2 \cdot N_2 = 573,31$

Ausgangsstoffe:
15 g Chininhydrat bzw. 13,0 wasserfreie Base (Präp. 97),
10 g Phenylchinolinkarbonsäure (Präp. 16),
etwa 400 g Weingeist,
25 g Äther.

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1—2 Tage (1/4).

Ausführung: Das Chinin wird in 75 g heißem Weingeist gelöst, zu einer heißen Lösung der Chinolinkarbonsäure in 300 g Weingeist gegeben. Beim Abkühlen entstehen zu Drusen vereinigte Kristallnadeln und nach mehreren Std. bildet die Flüssigkeit einen zähen filzigen Kristallbrei aus langen dünnen Nadeln. Diese werden abgesaugt und 3mal mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. Erforderlichenfalls kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Aus der stark eingeengten Mutterlauge kommt eine zweite Fraktion heraus.

Ausbeute: 22 g.

Eigenschaften: Weiße, etwas rosa schimmernde Kristallnadeln, F. 176—178°; unlöslich in H_2O; in Alkohol 1 : 15 löslich. Beim Übergießen mit HCl tritt Gelbfärbung auf (Phenylchinolinkarbonsäure).

Vorgang: Einfache Salzbildung zwischen den Komponenten.

Literatur: —.

99. Chininum salicylicum

Salizylsaures Chinin



$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3 \cdot 1/2\, H_2O = 471$

Ausgangsstoffe: 10 g Chininsulfat,
3,89 g Natriumsalizylat.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst 3,89 g Natriumsalizylat in 120 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt unter Umrühren 10 g Chininsulfat hinzu und erhitzt noch kurze Zeit weiter. Das schwer lösliche Salizylat scheidet sich als kristallinischer Niederschlag aus. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser durch $BaCl_2$ nicht mehr getrübt wird und trocknet auf Ton. Eisen ist bei der Darstellung peinlichst zu vermeiden.

Ausbeute: Etwa 10 g.

Eigenschaften: Farblose, leicht etwas rötlich werdende Kristallnadeln, löslich in etwa 230 T. H_2O, in 25 T. Weingeist, leicht löslich in Chloroform. Es enthält 68,8% Chinin und 1,9% H_2O, das bei 100° entweicht.

Prüfung: Erg.-B. 5, S. 74.

Vorgang: Einfache Umsetzung.

Literatur: H. I, 951.

100. Chininum tannicum

Chinintannat, gerbsaures Chinin

Darstellungsvorschrift siehe DAB. 6, S. 150.

101. Chininum valerianicum

Baldriansaures Chinin



$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_5H_{10}O_2 \cdot H_2O = 444$

Ausgangsstoffe: 10 g Chininsulfat,
2,75 g Baldriansäure (Präp. 14),
30 ccm Alkohol.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche, flacher Porzellantiegel.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Aus 10 g Chininsulfat (m. 16% H_2O) wird, wie bei Präp. 97 angegeben, das Chininhydrat gefällt und mit Wasser gewaschen. Das Hydrat wird dann noch feucht in 25 ccm Weingeist gelöst, die Lösung dann mit einem Gemisch aus 2,75 g Valeriansäure und 5 ccm Alkohol versetzt bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion. Nachdem noch 25 ccm warmes Wasser hinzugesetzt sind, gießt man die warme Lösung auf einen Porzellanteller in etwa 1 cm hoher Schicht aus und überläßt nach dem Zudecken mit Papier der freiwilligen Verdunstung.

Ausbeute: Etwa 7,5 g.

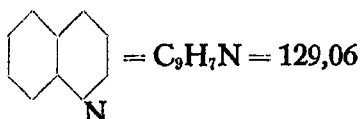
Eigenschaften: Das Chininvalerianat bleibt je nach der Dauer der Verdunstung bei obiger Darstellung in zarten, nadelförmigen, prismatischen oder schief rhombischen tafelförmigen Kristallen zurück.

Prüfung: Erg.-B. 5, S. 75.

Vorgang: Einfache Salzbildung.

Literatur: H. I, 958.

102. Chinolin



$= C_9H_7N = 129{,}06$

(Skraupsche Chinolin-Synthese.)

Ausgangsstoffe: 20 g Nitrobenzol (Präp. 190),
37 g Anilin (Präp. 54),
100 g wasserfreies Glyzerin,
45 ccm konz. Schwefelsäure,
konz. Natronlauge,
50 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
30 g Zinkchlorid,
75 ccm verd. Salzsäure (7,5%ig),
500 ccm Äther,
Eis.

Geräte: Rundkolben 1500, Wasserdampfdestillationsvorrichtung mit 1000-ccm-Kolben, Destillationskolben 250, 50, Scheidetrichter 1000.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In einem Kolben (1500) wird eine Mischung von 20 g Nitrobenzol, 31 g Anilin und 100 g wasserfreiem Glyzerin unter Umschütteln mit 22,5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Das wasserfreie Glyzerin stellt man dadurch her, daß man das käufliche Glyzerin in einer Porzellanschale so lange (Abzug) erhitzt, bis ein eingehängtes Thermometer 180° anzeigt. Man verbindet den Rundkolben mit einem langen weiten Rückflußkühler und erhitzt auf einem Drahtnetze mit kleiner Flamme vorsichtig zum gelinden Sieden. Nach einer Stunde werden weitere 22,5 ccm konz. Schwefelsäure ganz langsam zugetropft. Dann wird das Gemisch noch 3 Std. auf dem Sandbade oder Drahtnetz zum Sieden erhitzt, mit wenig Wasser verdünnt und aus der sauren Flüssigkeit das unveränderte Nitrobenzol mit Wasserdampf vollständig abgetrieben. Dann macht man die im Destillationskolben zurückgebliebene, noch warme Flüssigkeit mit konz. Natronlauge alkalisch und destilliert das in Freiheit gesetzte Chinolin mit unverändertem Anilin ebenfalls mit Wasserdampf über. Das Destillat wird nochmals ausgeäthert, der Äther abdestilliert, die rohen Basen werden in einer Mischung von 50 ccm konz. Salzsäure (38%ig) und 200 ccm Wasser gelöst. Zu der warmen Lösung fügt man 30 g Zinkchlorid in 50 ccm 7,5%iger Salzsäure. Das nach dem Erkalten auskristallisierende Doppelsalz wird nach einigem Stehen in Eiswasser schnell abgesaugt und mit eis-

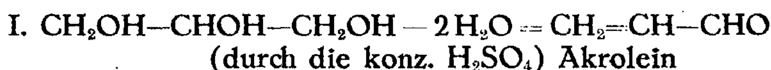
kalter 7,5%iger Salzsäure nachgewaschen. Hierauf zersetzt man mit starker Natronlauge und treibt das Chinolin abermals mit Wasserdampf über. Nach dem Ausäthern wird die Ätherlösung mit festem Ätzkali getrocknet und das Chinolin nach dem Verdampfen oder Abdestillieren des Äthers schließlich destilliert. Kp. 237°.

Ausbeute: 24–25 g.

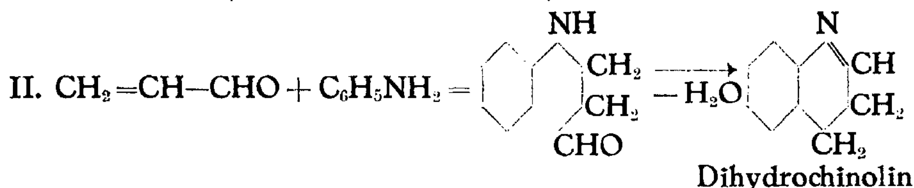
Eigenschaften: Wasserhelle, eigenartig stark riechende Flüssigkeit. Kp. 237°. In H_2O wenig löslich, mit Weingeist, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis mischbar. D = 1,088 bis 1,093.

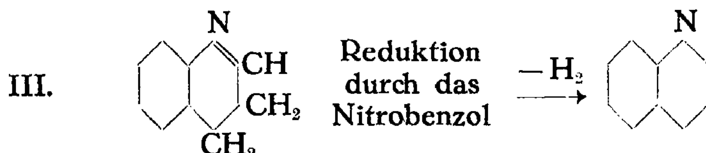
Prüfung: Erg.-B. 5, S. 77.

Vorgang:



I. $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH - 2\,H_2O = CH_2{=}CH{-}CHO$
(durch die konz. H_2SO_4) Akrolein





IV. Chinolin bildet mit $ZnCl_2$ ein kristallisierendes Doppelsalz, das gleichzeitig vorhandene Anilin nicht.

Literatur: G. 1936, 359.

103. Chinolinum tartaricum

Chinolintartrat, weinsaures Chinolin



$3\,C_9H_7N \cdot 4 \cdot C_4H_6O_6 = 987{,}38$

Ausgangsstoffe: 10 g Chinolin (Präp. 102),
16 g Weinsäure,
50 ccm Alkohol.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Zu einer warmen Lösung von 10 g Chinolin in 50 ccm Weingeist gibt man eine warme Lösung von 16 g Weinsäure in 80 ccm Wasser. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Salz wird abgesaugt, mit wenig Weingeist gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 22—23 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, nadelförmige Kristalle, luftbeständig. Löslich in 70—80 T. H_2O, leichter in heißem H_2O, in 150 T. Weingeist, sehr schwer in Äther.

Prüfung: Erg.-B. 5, S. 77.

Vorgang: Einfache Salzbildung.

Literatur: H. I, 977.

104. Chinon



Ausgangsstoffe: 25 g Anilin (Präp. 54),
800 g Schwefelsäure (25%ig),
75 g Natriumbichromat,
etwa 600 ccm Äther,
Eis.

Geräte: Filtrierstutzen 1500—2000, Rührvorrichtung, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Scheidetrichter 1—2 l, Thermometer, Destillierkolben 500 mit Tropftrichter, Emailletopf 5000.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Zu einer Lösung von 25 g Anilin in 800 g 25%iger Schwefelsäure läßt man in einem Filtrierstutzen (1500—2000), der in einem hohen Emailletopf mit Eis gekühlt wird, unter ständigem Rühren mittels Motor oder Turbine eine Lösung von 25 g Natriumbichromat in 100 ccm Wasser aus einem Tropftrichter derart zufließen, daß die Temp. stets zwischen + 5° und + 10° bleibt. An Stelle der Natriumbichromatlösung kann man auch dieselbe Menge festes, gepulvertes Kaliumdichromat grammweise eintragen. Man läßt über Nacht stehen und fügt dann in gleicher Weise 50 g Natriumbichromat in 200 ccm Wasser zu. Die Farbe schlägt von blauschwarz in braun um. Nach einigen Std. schüttelt man fünfmal mit je ½ l Äther aus, indem man jedesmal den Äther nach dem Abtrennen abdestilliert und mit dem Destillat in derselben Weise mit dem abdestillierten Äther weiter ausschüttelt. Der Ätherrückstand wird schließlich ohne Wasserzusatz mit Wasserdampf abgeblasen. In Vorlage und Kühler scheiden sich goldgelbe Nadeln von reinem Chinon ab. Auf Tonteller trocknen.

Ausbeute: 16—20 g.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln, F. 116°. Aus Ligroin umkristallisierbar.

Vorgang: Das Anilin wird durch das Dichromat zu grünlichem Anilinschwarz, das sich ausscheidet, oxydiert. Gegen Ende der Ope-

ration geht die Farbe in Violettschwarz über, und es tritt Zersetzung unter Bildung von Chinon und Chinhydron ein.

Literatur: E. II, 190; He. 88.

Anschlußpräparat: Hydrochinon 147.

105. Chloralum

Chloral, Trichloraldehyd



$CCl_3 \cdot CHO = 147,5$

Ausgangsstoffe: 300 ccm absol. Alkohol,
Chlorgas aus einer Bombe,
konz. Schwefelsäure,
Eis, eventuell 20—30 g Eisenchlorid.

Geräte: 3 Waschflaschen 250, großer Emailletopf, Fraktionierkolben 500, 250.

Dauer: 5—6 Tage (1/2), bei Anwendung von $FeCl_3$ 2—3 Tage.

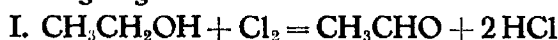
Ausführung: Das Präparat kann mit Erfolg nur ausgeführt werden, wenn die Möglichkeit besteht, aus einer Chlorbombe ohne besondere Beaufsichtigung einige Tage ohne Unterbrechung Chlor einzuleiten. Man baut folgende Apparatur zusammen: 3 Gaswaschflaschen (250) stehen in einem großen Emailletopf, damit sie leicht mit Eis gekühlt werden können. Sie sind mit möglichst kurzen Schläuchen (Glasrohr an Glasrohr stoßend!) hintereinander geschaltet. Zum Schluß wird ein aufrechtstehender Liebigkühler angeschlossen, der oben durch ein Glasrohr mit dem Abzug in Verbindung steht. In die Waschflaschen verteilt man 300 ccm absoluten Alkohol und leitet mehrere Tage lang ohne Unterbrechung einen langsamen Chlorstrom hindurch, wobei man die Flaschen in den ersten 24 Std. mit Eiswasser kühlt. Man beginne des Vormittags recht früh, damit am Abend bereits die Hauptreaktion abgeklungen ist und über Nacht das allmähliche Schmelzen des Eises keine heftigere Reaktion mehr bewirken kann. Im übrigen versieht man den Topf abends noch mit neuem Eis. Am zweiten Tage kühlt man mit fließendem, am dritten Tage mit stehendem Wasser. Während des nächsten Tages erhitzt man den Emailletopf ganz allmählich, so daß erst gegen Abend eine Temp. von 60—70° erreicht ist. Sollte im Laufe der Tage ein Teil des Alkohols von der einen in die andere Flasche wandern, so verteilt man die alkoholische Flüssigkeit wieder gleichmäßig. Man setzt das Chloreinleiten so lange fort, bis keine Salzsäure mehr oben aus dem Kühler entweicht und sich eine Probe des Reaktionsproduktes fast klar in Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Chloralalkoholat. Man

schmilzt wieder, wiegt und bringt das Alkoholat in einen Fraktionierkolben (500). Nun setzt man für je 1 T. Alkoholat 1,2 T. konz. Schwefelsäure hinzu und läßt unter öfterem Umschwenken 1 Std. stehen. Dann verbindet man mit einem Kühler und destilliert unter langsamem Anheizen das freigemachte Chloral (Kp. 92—99°) über. Wegen der aggressiven Dämpfe ist unter einem gut ziehenden Abzug zu arbeiten. Das rohe Chloral läßt man in einem Fraktionierkolben einen Tag über grob gepulvertem Marmor stehen und fraktioniert aus dem Ölbade. Kp. 94,5°.

Ausbeute: Stark wechselnd, 100—150 g.

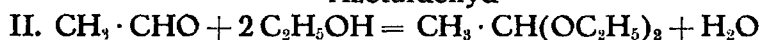
Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, stechend riechende und ätzend wirkende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit in das feste Parachloral, Metachloral oder Trichloral verwandelt. Kp. 94,5°. D 18° = 1,502.

Vorgang:



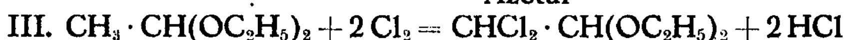
I. $CH_3CH_2OH + Cl_2 = CH_3CHO + 2\,HCl$

Azetaldehyd



II. $CH_3 \cdot CHO + 2\,C_2H_5OH = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$

Azetal



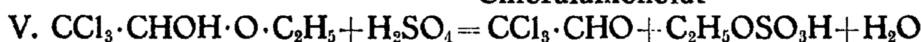
III. $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + 2\,Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$

Dichlorazetal



IV. $CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 = Cl_2 = CCl_3 \cdot CHOH \cdot OC_2H_5 + C_2H_5Cl$

Chloralalkoholat



V. $CCl_3 \cdot CHOH \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2SO_4 = CCl_3 \cdot CHO + C_2H_5OSO_3H + H_2O$

Chloral

Bemerkung: Die Chloraufnahme kann man beschleunigen, wenn man dem Alkohol 20—30 g wasserfreies Eisenchlorid zusetzt, jedoch ist die Ausbeute geringer. Will man schnell kleine Mengen Chloral herstellen, so geht man umgekehrt von Chloralhydrat aus. Siehe dort!

Literatur: H. I, 984; Schw. 90; M. 328; Liebigs Annalen 1884, 225; Friedländer VI, 1900—1902.

Anschlußpräparate: Chloralhydrat 107,
Chloralformamid 106.

106. Chloralum formamidatum

Chloralformamid



$CCl_3 \cdot CH(OH)NH \cdot OCH = 192{,}5$

Ausgangsstoffe: 15,0 g Chloral (Präp. 105),
4,6 g Formamid,
30%iger Alkohol.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Man mischt in einer Porzellanschale das Chloral mit dem Formamid bei gewöhnlicher Temp. zusammen. Nach kurzem Umrühren wird die Mischung unter starker Selbsterwärmung klar. Man läßt die Schale bedeckt einige Zeit stehen. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt zu einer Kristallmasse, besonders wenn man die Wandung der Schale mit einem Glasstabe reibt, oder beim Impfen mit einem Kristall Chloralformamid. Nach dem Erkalten kann man aus 30%igem Alkohol umkristallisieren, nur darf man beim Lösen nicht höher als 60° erwärmen.
Ausbeute: 19 g (vor dem Umkristallisieren).
Eigenschaften: Weiße, glänzende, geruchlose, schwach bitter schmeckende Kristalle, F. 114—115°, zerfallen bei stärkerem Erhitzen oder Kochen mit H_2O wieder in die Komponenten. Löslich in 30 T. kaltem H_2O oder 2,5 T. Alkohol.
Prüfung: Erg.-B. 5, S. 78.
Vorgang: $CCl_3CHO + HCONH_2 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot OCH$
Literatur: H. I, 987.

107. Chloralum hydratum

Chloralhydrat

$CCl_3CH(OH)_2 = 165{,}5$

Ausgangsstoffe: 100 g Chloral (Präp. 105),
38 g Benzol.

Geräte: Porzellanfilterplättchen, kleine Saugflasche.
Dauer: Einige Tage (1/4).
Ausführung: Zu 100 g Chloral fügt man unter Umrühren 12,2 ccm Wasser und 38 g reines Benzol und läßt zugedeckt einige Tage stehen. Ist das Chloralhydrat dann noch nicht auskristallisiert, so impft man mit einigen Kristallen reinen Chloralhydrats. Die Kristalle werden durch ein kleines Porzellanfilterplättchen abgesaugt und über Nacht im Exsikkator über Schwefelsäure und geraspeltem Paraffin zur Befreiung von Benzol getrocknet.
Die Mutterlauge gibt, in eine Porzellanschale gegossen, beim Verdunsten des Benzols weitere Kristalle.
Ausbeute: 110—120 g.
Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, trockne und luftbeständige Kristalle. Geruch etwas stechend, Geschmack bitterlich. Löslich in 1½ T. H_2O, leicht in Weingeist und Äther, ferner in 5 T. Chloroform, weniger leicht in Petroläther, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es sintert bei 49° und ist bei 53° völlig ge-

schmolzen. Durch Alkalien wird es zerlegt in Chloroform und Alkaliformiat: $CCl_3CH(OH)_2 + KOH = CHCl_3 + HCOOK + H_2O$. Es ist dieses eine Methode zur Darstellung von reinem Chloroform. Beim Zusammenbringen mit konz. H_2SO_4 entsteht Chloral, das abgehoben und über Marmorpulver destilliert werden kann. Auf diese Weise kann schnell Chloral hergestellt werden.

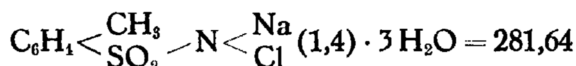
Prüfung: DAB. 6, S. 152.

Vorgang: $CCl_3CHO + H_2O = CCl_3CH(OH)_2$

Literatur: H. I, 984; M. 328.

108. Chloramin-T

p-Toluolsulfonchloramid-Natrium



$$C_6H_4<{CH_3 \atop SO_2}>N<{Na \atop Cl} \;(1,4) \cdot 3\,H_2O = 281,64$$

Ausgangsstoffe: 50 g p-Toluolsulfochlorid,
etwa 45 g Ammoniak (25%ig),
40 g Natriumhydroxyd,
etwa 75 g Kochsalz,
Chlorgas (Präp. 187 i. anorg. Teil).

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 3 Tage (½).

Ausführung:

I. Paratoluolsulfonamid

Das Sulfochlorid wird in einem Becherglas zunächst zur Reinigung mit 200 ccm heißem Wasser (80—90°) übergossen und nach dem Schmelzen einige Min. gut durchgerührt. Nach dem Erkalten gießt man das Waschwasser ab und wiederholt die Reinigung noch einmal. Dann übergießt man in einem starkwandigen Kolben mit 150 ccm Wasser, wärmt auf 30° an und setzt allmählich etwa 45 g Salmiakgeist (25%ig, D = 0,910) hinzu. Die Reaktion setzt träge ein, einmal im Gang wird sie aber oft recht stürmisch, so daß man mit dem Ammoniakzusatz sehr vorsichtig sein muß. Eventuell ist etwas Eis zuzusetzen. Es muß beständig umgeschwenkt oder geschüttelt werden, denn das Amid schließt gerne etwas unverändertes Chlorid ein. Man schüttelt noch 1—2 Std. weiter und läßt dann 24 Std. stehen. Nach dieser Zeit muß das Gemisch noch nach NH_3 riechen. Das Amid wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Wenn das Sulfochlorid eisenfrei war, kann das Amid so verwendet werden, andernfalls muß es in Natronlauge gelöst und mit reiner Salzsäure nochmals ausgefällt werden.

II. Hypochloritlösung

Eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 275 ccm Wasser wird im Laufe eines Tages in der Kälte mit Chlorgas gesättigt, wobei die Temp. nicht über 15° ansteigen darf. Es ist sehr langsam einzuleiten. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes verdünnt man 10 ccm der Hypochloritlösung mit Wasser auf 100 ccm, versetzt 10 ccm dieser verd. Lösung mit 20 ccm einer 10%igen Jodkalilösung, säuert mit verd. Essigsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, wovon mindestens 32 ccm verbraucht werden sollen, was etwa 10% aktivem Chlor entspricht.

III. Chloramin

40 g Paratoluolsulfonamid werden unter gutem Rühren in 240 g der Hypochloritlauge eingetragen und durch Erwärmen auf 60° (mit Thermometer kontrollieren!) gelöst. Die warme Lösung wird, wenn nötig, filtriert und mit 160 g einer gesättigten Kochsalzlösung (1:3) versetzt. Nach zweitägigem Stehen wird abgenutscht und mit konz. Kochsalzlösung nachgewaschen. Das Präparat gelingt nur, wenn die Hypochloritlauge die richtige Stärke besitzt.

Ausbeute: 40—50 g.

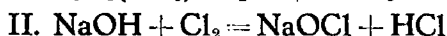
Eigenschaften: Weißes oder höchstens schwach gelbliches, kristallinisches Pulver von schwach chlorartigem Geruch. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und in Glyzerin, unlöslich in Chloroform, Äther oder Benzol. Enthält 25% aktives Chlor.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 153.

Vorgang:



I. $C_6H_4(CH_3)SO_2Cl + 2\,NH_3 = C_6H_4(CH_3)SO_2NH_2 + NH_4Cl$



II. $NaOH + Cl_2 = NaOCl + HCl$

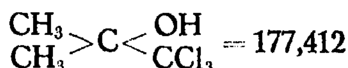


III. $C_6H_4(CH_3)SO_2 \cdot NH_2 + NaOCl = C_6H_4(CH_3)SO_2N\!<\!{}^{Na}_{Cl} + H_2O$

Literatur: Schw. 275.

109. Chloreton

Azeton-Chloroform, Trichlortertiärbutylalkohol



$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{OH}{CCl_3} = 177{,}412$$

Grignardierung

Darstellung aus Trichloressigsäuremethylester und Methylmagnesiumbromid.

A. Trichloressigsäuremethylester

Ausgangsstoffe:

50 g Trichloressigsäure,
150 ccm Chloroform,
125 ccm Methylalkohol,
getrocknetes Salzsäuregas (Präp. 189 i. anorg. Teil).

Geräte: Rundkolben 500, Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1½ Tage (½).

Ausführung: Die Trichloressigsäure wird im Rundkolben in dem Methylalkohol gelöst und unter Einleiten von getrocknetem HCl-Gas 9 Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt (Gummistopfen verwenden!). Nach dem Erkalten bringt man den Kolbeninhalt, der sich in zwei Schichten getrennt hat, in einen Scheidetrichter, verdünnt mit 100 ccm Wasser und trennt die untere Esterschicht ab. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die mit dem Rohester vereinigten Chloroformauszüge werden mit Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert destilliert, wobei der Ester zwischen 145—155° übergeht.

Ausbeute: Etwa 50 g.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von Kp. 152,5°.

Vorgang: $CCl_3 \cdot CO \cdot OH + HO \cdot CH_3 = CCl_3COO \cdot CH_3 + H_2O$

Das H_2O wird durch das HCl-Gas gebunden.

B. Trichlortertiärbutylalkohol

Ausgangsstoffe: 30 g Trichloressigsäuremethylester,
200 ccm über Natrium getrockneter Äther,
8,5 g Magnesiumspäne,
33 g Methylbromid.

Zur Darstellung des letzteren:

80 ccm konz. H_2SO_4,
55 ccm Methylalkohol,
55 ccm Wasser,
75 g gepulvertes Kaliumbromid,
gekörntes Chlorkalzium.

Geräte: 2 Rundkolben 500, 1 weites Glasrohr als Chlorkalziumrohr, 30 cm lang, etwa 2 cm Durchmesser, Scheidetrichter 500, Tropftrichter 100, Apparatur für Vakuumdestillation.

Dauer: 1 Tag (½).

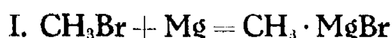
Ausführung: Die gut getrockneten Magnesiumspäne werden im Rundkolben mit 170 ccm über Natrium getrocknetem Äther übergossen. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen führt ein rechtwinklig gebogenes Einleitungsrohr und ein senkrecht stehender Rückflußkühler. In das Gemisch leitet man gasförmiges Methylbromid, das man in einem Rundkolben (500) durch Erwärmen der obigen Menge Schwefelsäure, Methylalkohol, Wasser und Bromkali herstellt. Das gebildete CH_3Br wird zunächst zur Trocknung durch ein mit gekörntem Chlorkalzium gefülltes etwa 30 cm langes, waagerechtes Rohr geleitet. Wenn alles Magnesium gelöst ist, läßt man durch den Kühler in die erkaltete Lösung ein Gemisch von 30 g Trichloressigsäuremethylester und 30 ccm absol. Äther hinzutropfen.

Nach beendeter Eintragung hält man die Mischung noch ½ Std. lang auf einem Wasserbad im Sieden. In das erkaltete Gemisch gibt man nun unter guter Außenkühlung Eisstückchen und zur Lösung der ausgefallenen Magnesiumverbindung 20%ige Salzsäure. Alsdann wird in einem Scheidetrichter die Wasserschicht abgetrennt. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium destilliert man den Äther ab. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Das Chloreton geht als klare, farblose Flüssigkeit bei 20 mm Druck zwischen 70—72° über.

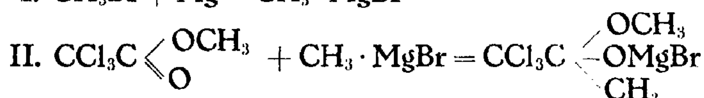
Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die an feuchter Luft oder oberflächlich schon beim Anhauchen unter Aufnahme von ½ Mol. H_2O zu farblosen Kristallen vom F. 91° erstarrt. Sehr schwer löslich in H_2O, leicht in Alkohol.

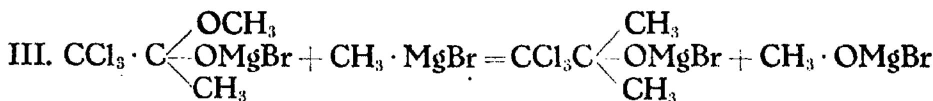
Vorgang:



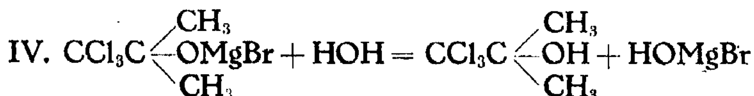
I. $CH_3Br + Mg = CH_3 \cdot MgBr$



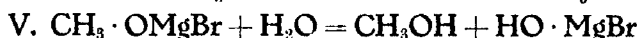
II. $CCl_3C{\langle}^{OCH_3}_{O} + CH_3 \cdot MgBr = CCl_3C{\langle}^{OCH_3}_{OMgBr}{}_{CH_3}$



III. $CCl_3 \cdot C{\langle}^{OCH_3}_{OMgBr}{}_{CH_3} + CH_3 \cdot MgBr = CCl_3C{\langle}^{CH_3}_{OMgBr}{}_{CH_3} + CH_3 \cdot OMgBr$



IV. $CCl_3C{\langle}^{CH_3}_{OMgBr}{}_{CH_3} + HOH = CCl_3C{\langle}^{CH_3}_{OH}{}_{CH_3} + HOMgBr$



V. $CH_3 \cdot OMgBr + H_2O = CH_3OH + HO \cdot MgBr$

Bemerkungen: Dieses Präparat bildet ein etwas kompliziertes Beispiel für die Grignardsche Reaktion, die zu den fruchtbarsten organischen Synthesen zählt. Sie beruht darauf, daß Halogenalkyle bei Gegenwart von wasserfreiem Äther Magnesium zu metallorganischen Verbindungen von der Formel R.Mg.Hal. anlagern.

Dieses sogenannte Grignard-Reagens reagiert mit allen Verbindungen, die reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten, also z. B. mit Phenolen, Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren, primären und sekundären Aminen, Estern, Nitrilen, Azetylen und Wasser, Kohlendioxyd sowie mit vielen anderen Verbindungen. Die zunächst entstehenden metallorganischen Verbindungen werden durch Wasser im Sinne der Gleichung IV und V zersetzt. Näheres lese man in einem Lehrbuch nach.

Literatur: Compt. rend. **142**, 131; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1178.

110. Chloroformium

Chloroform

$CHCl_3 = 119{,}39$

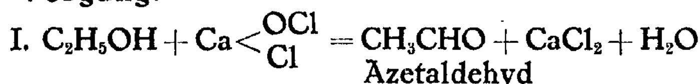
Ausgangsstoffe: 180 g Chlorkalk,
36 g Alkohol (90%ig).

Geräte: Rundkolben 1000, Scheidetrichter 100, Fraktionierkolben 100, Thermometer.

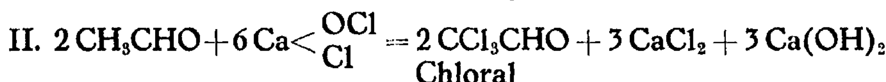
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Der Chlorkalk wird mit 700 ccm warmem Wasser zu einem Brei angerieben und in einen Rundkolben gebracht, der mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen wird. Durch die eine Bohrung geht ein Thermometer bis in die Mischung, durch die zweite ein Ableitungsrohr, das mit einem schräg abwärts gerichteten Liebigkühler verbunden wird. Dann wird der Alkohol zugegeben. Nach einiger Zeit tritt Selbsterwärmung ein und es destilliert das gebildete Chloroform ab. Die Vorlage wird gut gekühlt. Wird die Reaktion zu heftig, gießt man bereitgestelltes Wasser über den Kolben, läßt sie nach, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat wird im Scheidetrichter mit der doppelten Menge Wasser versetzt und die untere Chloroformschicht abgetrennt. Das Chloroform wird dann noch dreimal mit wenig Wasser gewaschen und einige Std. mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure unter öfterem Schütteln stehengelassen. Dieses Waschen mit Schwefelsäure wiederholt man so oft, bis daß sich die Säure nicht mehr färbt. Dann wird abgetrennt, das Chloroform zunächst mit einer gesättigten Sodalösung (Vorsicht, Schäumen!), dann bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und schließlich einige Std. mit wenig gekörntem Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird aus einem kleinen Kölbchen aus dem Wasserbade rektifiziert, wobei man das zwischen 59 und 62° Übergehende auffängt.

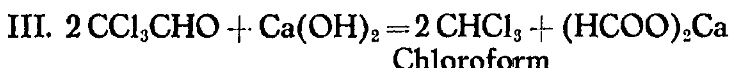
Ausbeute: Etwa 50 g.
Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 155.
Vorgang:



$$\text{I. } C_2H_5OH + Ca\langle^{OCl}_{Cl} = CH_3CHO + CaCl_2 + H_2O$$
Azetaldehyd



$$\text{II. } 2\,CH_3CHO + 6\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} = 2\,CCl_3CHO + 3\,CaCl_2 + 3\,Ca(OH)_2$$
Chloral



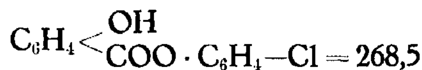
$$\text{III. } 2\,CCl_3CHO + Ca(OH)_2 = 2\,CHCl_3 + (HCOO)_2Ca$$
Chloroform

Zuerst oxydierende, dann chlorierende Wirkung des Chlorkalks und schließlich Umsetzung durch das vorhandene Kalziumhydroxyd zu Chloroform.

Literatur: H. I, 991.

111. p-Chlorsalol

Salizylsäure-(p)-Chlorphenylester



$$C_6H_4\langle^{OH}_{COO \cdot C_6H_4-Cl} = 268{,}5$$

Ausgangsstoffe: 5,0 g p-Chlorphenol (Präp. 199),
5,4 g Salizylsäure (Präp. 19),
3,0 g Phosphoroxychlorid.

Geräte: Ölbad, Thermometer, kleine Saugflasche und Nutsche.

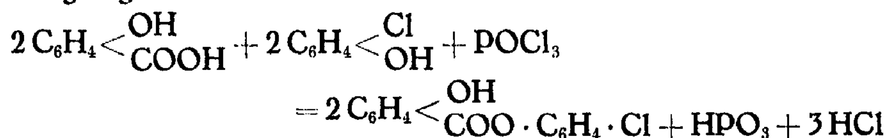
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Zu einem Gemenge des p-Chlorphenols und der Salizylsäure (Rundkolben 100) gibt man langsam das Phosphoroxychlorid, erhitzt am Steigrohr im Ölbade allmählich bis auf 140° und hält die Temp. einige Std. bzw. so lange, bis die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufgehört hat. Nach dem Erkalten verreibt man das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser und Sodalösung, saugt nach dem Erstarren ab, wäscht nochmals nach und kristallisiert aus verd. Alkohol um.

Ausbeute: 7,5—8 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln mit eigentümlichem Geruch. F. 73°.

Vorgang:



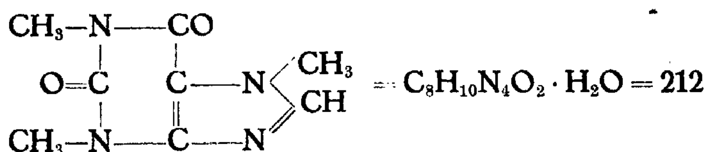
$$2\,C_6H_4\langle^{OH}_{COOH} + 2\,C_6H_4\langle^{Cl}_{OH} + POCl_3 = 2\,C_6H_4\langle^{OH}_{COO \cdot C_6H_4 \cdot Cl} + HPO_3 + 3\,HCl$$

Literatur: Friedländer 3 (1890—1894), 833.

112. Coffeinum

Koffein

(1, 3, 7 Trimethylxanthin)



Ausgangsstoffe: 4,5 g Theobromin,
10 g = 7,8 ccm Dimethylsulfat,
30 ccm Natronlauge (15%ig).

Geräte: Scheidetrichter, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

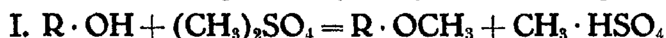
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst 4,5 g Theobromin in 30 ccm 15%iger Natronlauge und schüttelt mit 10 g = 7,8 ccm Dimethylsulfat, bis dieses vollständig verschwunden ist. Hierbei scheidet sich bei mehrstündigem Stehen das Koffein zum größten Teil aus. Es wird abgesaugt und der Rest des Koffeins aus der alkalischen Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren erhaltene Koffein wird gemeinsam mit der ersten Ausscheidung aus 20—30 ccm heißem Wasser umkristallisiert. Durch Ansäuern der obigen alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure fällt unverändertes Theobromin aus, eine weitere Menge kann durch Ausschütteln mit Chloroform zurückgewonnen werden.

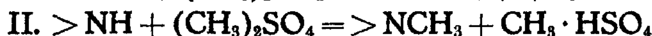
Ausbeute: Etwa 4 g.

Eigenschaften: Aus H_2O umkristallisiert: weiße, biegsame, seidenglänzende Nadeln, die meist zu einer wolligen Masse verfilzt sind. Löslich in etwa 80 T. kaltem, in 2 T. siedendem H_2O, in etwa 50 T. Weingeist (90%ig), in 150 T. absol. Alkohol, in 9 T. Chloroform, wenig in Äther (1:550), noch weniger in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Petroläther. Beim Erhitzen auf 180° sublimiert es, bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 231—235°.

Vorgang: Theobromin ist 3,7 Dimethylxanthin. Es wird durch Dimethylsulfat zum 1, 3, 7 Trimethylxanthin methyliert. Diese Schotten-Baumannsche Reaktion dient ganz allgemein zur Methylierung bzw. Verätherung von Hydroxyl-Verbindungen und Aminen.



I. $R \cdot OH + (CH_3)_2SO_4 = R \cdot OCH_3 + CH_3 \cdot HSO_4$



II. $> NH + (CH_3)_2SO_4 = > NCH_3 + CH_3 \cdot HSO_4$

Bemerkung: Dimethylsulfat ist vor Gebrauch zu reinigen, indem man mit Eiswasser ausschüttelt, unter Eiskühlung mit feinkörnigem Chlorkalzium trocknet, anschließend mit Natriumbikarbonat schüt-

telt und dann abfiltriert. Das Dimethylsulfat muß in Benzol klar löslich sein.

Literatur: Annalen d. Chemie **413**, 190.

113. Cuprum aceticum

Kupferazetat



$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O = 200$

Ausgangsstoffe: 30 g Grünspan (Aerugo),
30—50 g verd. Essigsäure (30%ig).

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

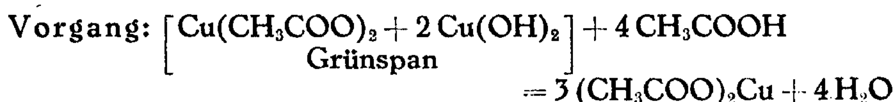
Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Der Grünspan (30 g) wird mit 150 ccm Wasser und 30 g verd. Essigsäure fein angerieben, die Mischung wird zum Sieden erhitzt und mit noch so viel Essigsäure versetzt, wie zur Auflösung des Grünspans notwendig ist. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Kupferazetat beim Erkalten kristallinisch aus. Es wird abgesaugt und bei gewöhnlicher Temp. auf Ton getrocknet.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Dunkel bläulichgrüne, prismatische Kristalle. Löslich in 14 T. kaltem oder 5 T. siedendem H_2O, auch in 16 T. Weingeist. Kristalle verwittern an der Luft oberflächlich.

Prüfung: Erg.-B. 5, S. 105.

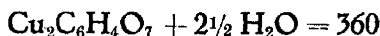


Vorgang: $\left[\underset{\text{Grünspan}}{Cu(CH_3COO)_2 + 2\,Cu(OH)_2}\right] + 4\,CH_3COOH$
$= 3\,(CH_3COO)_2Cu + 4\,H_2O$

Literatur: H. I, 1142.

114. Cuprum citricum

Kupferzitrat



$Cu_2C_6H_4O_7 + 2^1/_2\,H_2O = 360$

Ausgangsstoffe: 25 g Kupfersulfat,
7 g Natriumhydroxyd,
11 g Zitronensäure.

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1½ Tag (¼).

Ausführung: Man löst 25 g Kupfersulfat in 90 ccm Wasser. Weiter stellt man sich eine Lösung von 11 g Zitronensäure in 15 ccm Wasser her und neutralisiert diese mit einer Lösung von 7 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser (Lackmus). Man vereinigt die Kupfer-

sulfat- mit der Natriumzitratlösung und läßt über Nacht stehen. Der entstandene Niederschlag wird mit kaltem Wasser sulfatfrei gewaschen, dann etwa ½ Std. im Trockenschrank, zuletzt im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: Etwa 14 g.

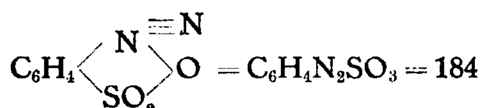
Eigenschaften: Kristallines, grünes Pulver, in H_2O schwer löslich.

Vorgang: Beim Vereinigen von Kupfersulfat- und Natriumzitratlösung entsteht neben Natriumsulfat ein Kupferzitrat, das 2 Cu und 4 H enthält. Die Benennung Cuprozitrat ist für eine solche Verbindung nicht angängig.

Literatur: H. I, 1145.

115. p-Diazobenzolsulfosäure

(Zum Nachweis von Dungstoffen nach Grieß)



$$C_6H_4\begin{matrix} N \equiv N \\ SO_2 \end{matrix}O = C_6H_4N_2SO_3 = 184$$

Ausgangsstoffe: 10 g Sulfanilsäure (Präp. 23),
2 g Natriumhydroxyd,
4 g Natriumnitrit,
50 ccm 15%ige Salzsäure,
Eis.

Geräte: Kleine Saugflasche und kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

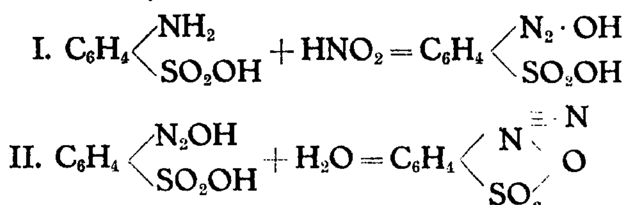
Ausführung: Die Sulfanilsäure wird unter Zusatz des NaOH in 25 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, die Lösung unter der Wasserleitung gekühlt und mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt. Alsdann wird die gekühlte braunrote Lösung unter gutem Umrühren langsam in 50 ccm eisgekühlte 15%ige Salzsäure eingeträufelt, wobei die Temp. 0—4° betragen soll. Nach einiger Zeit scheidet sich die Diazobenzolsulfosäure in weißen Kristallen aus, die abgesaugt und mit wenig eiskalter Salzsäure, dann mit Eiswasser und schließlich mit Alkohol nachgewaschen wird. Sie wird schnell auf Ton im Vakuumexsikkator getrocknet. (Reiben vermeiden, siehe unten!).

Ausbeute: 9 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, wenig in Wasser und verd. Salzsäure löslich.

Vorgang: Die Sulfanilsäure wird durch die aus $NaNO_2$ durch HCl in Freiheit gesetzte HNO_2 diazotiert, alsdann spaltet die Dia-

zoniumverbindung H_2O ab und bildet die Diazobenzolsulfosäure bzw. ihr inneres Anhydrid.



$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ SO_2OH \end{cases} + HNO_2 = C_6H_4\begin{cases} N_2\cdot OH \\ SO_2OH \end{cases}$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases} N_2OH \\ SO_2OH \end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} N\equiv N \\ \quad O \\ SO_2 \end{cases}$$

Bemerkungen: Die Diazobenzolsulfosäure soll nicht in größeren Mengen aufbewahrt werden, da sie sich unter Umständen heftig zersetzen kann. Explodiert in trockenem Zustande beim Erwärmen sowie durch Schlag und Reiben.

Nachweis tierischer Dungstoffe in Wasser (nach Grieß).

Ein Mischzylinder von 100 ccm Inhalt mit Glasstopfen wird sorgfältig mit konz. H_2SO_4 und dann mit dest. H_2O gereinigt und nach dreimaligem Ausspülen mit dem zu untersuchenden Wasser mit letzterem gefüllt. Dann werden einige Kubikzentimeter Natronlauge sowie einige Körnchen vorher zweckmäßigerweise mit Alkohol abgespülte und in Vakuum getrocknete Diazobenzolsulfosäure zugegeben. Entsteht beim Durchschütteln eine Gelbfärbung, so ist die äußerst empfindliche Reaktion als positiv anzusehen. Etwaiger Verschluß des Zylinders beim Umschütteln mit dem Finger genügt schon, um durch den Handschweiß eine Reaktion herbeizuführen.

Literatur: G. 1936, 297.

116. 2,6-Dichlorphenol-Indophenol

(Zur Vitamin-C-Titration)



$C_{12}H_7O_2NCl_2 = 268{,}08$

(Konstitutionsformel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 25 g p-Nitrophenol (Präp. 193),
1000 ccm konz. Salzsäure,
14,6 g Kaliumchlorat ($KClO_3$),
64 g Zinn,
16 g Phenol (Präp. 198),
etwa 100 g Chlorkalk.

Geräte: Rundkolben 1500—2000, starkwandige Flasche 2000, Trichter, Tropftrichter 250 mit langem Rohr, Porzellanschale 2000, Filtrierstutzen 5000, Rührvorrichtung, Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Etwa 4 Tage.

Ausführung:

I. 2,6-Dichlor-p-nitrophenol

25 g zuvor geschmolzenes und bei 100° getrocknetes p-Nitrophenol werden in dem Rundkolben in 1000 ccm konz. Salzsäure eingetragen, auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt, durch Glaswolle in die dickwandige Flasche filtriert und unter Schütteln abgekühlt, wobei sich das Nitrophenol in Nadeln wieder ausscheidet. Die Flasche wird alsdann mit einem gutschließenden Stopfen (Gummi) verschlossen, der zwei Bohrungen hat. Durch die eine geht ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Tropftrichterrohr mit enger Ausflußöffnung, durch die andere geht ein rechtwinklig gebogenes Rohr zur Vakuumpumpe. Das Glasrohr wird mittels Quetschhahn luftdicht verschlossen und das Gefäß nun evakuiert. Dann werden 15 g Kaliumchlorat in 300 ccm Wasser gelöst und durch den Tropftrichter unter dauerndem guten Schütteln in kleinen Portionen zugegeben, dann mit Wasser nachgespült. Beim Einfließen der Kaliumchloratlösung tritt zuerst milchige Trübung auf, dann lösen sich die Nitrophenol-Kristalle mit rotgelber Farbe auf, schließlich erstarrt die Masse nahezu unter Abscheidung des Monochlornitrophenols, das dann bei weiterem Zusatz und dauerndem Schütteln (1) in Dichlornitrophenol übergeht. Eine Probe aus Alkohol umkristallisiert schmilzt bei 125°.

II. Zinndoppelsalz des 2,6-Dichlor-p-aminophenol

Der Inhalt der Flasche mit dem rohen Dichlornitrophenol von I. wird in eine 2-l-Porzellanschale gegossen, 64 g Zinn zugesetzt und so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden und dabei fast alles Zinn gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Dichloraminophenols zum Teil in weißen Kristallnadeln aus.

III. 2,6-Dichlorchinonchlorimid

Ein Fünftel der bei II. erhaltenen wäßrigen Suspension des Dichloraminophenols (etwa 250 ccm) wird mit 100 ccm Wasser und 200 g Eis in einem 5-l-Filtrierstutzen eingetragen. Unter dauerndem Rühren läßt man nun so lange eine Aufschlämmung von 100 g Chlorkalk in 500 ccm Wasser zutropfen, bis die Lösung, die beim ersten Zusatz milchig trübe wird, eine rein rötlich gelbe Farbe angenommen hat und sich das Dichlorchinonchlorimid als goldgelbe Kristallmasse abscheidet. Die Temp. soll nie über 0° steigen. Es muß daher eventuell weiteres Eis zugesetzt werden. Ist die Lösung gelb geworden, dann werden weitere 250 ccm der Zinndoppelsalzsuspension zugesetzt und wie oben Chlorkalklösung zugetropft. Dies wird fortgesetzt, bis das gesamte Zinndoppelsalz umgesetzt ist. Endlich wird

das gelbe Dichlorchinonchlorimid abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert; F. = 67—68°; bei 170° Zersetzung.

IV. 2,6-Dichlorphenolindophenol

Das getrocknete und gewogene Dichlorchinonchlorimid wird im Becherglas mit wenig verd. Alkohol gut angerieben und dann auf je 5 g des Dichlorchinonchlorimids mit je 12 ccm einer Lösung von 16 g Phenol in 80 ccm etwa 10%iger Natronlauge unter Kühlung und stetem Rühren versetzt. Die goldgrünen Kristalle des Natriumsalzes des 2,6-Dichlorphenolindophenols scheiden sich sofort ab. Sie werden abgesaugt, mit gekühlter, halbgesättigter Kochsalzlösung auf der Nutsche gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kalziumchlorid getrocknet.

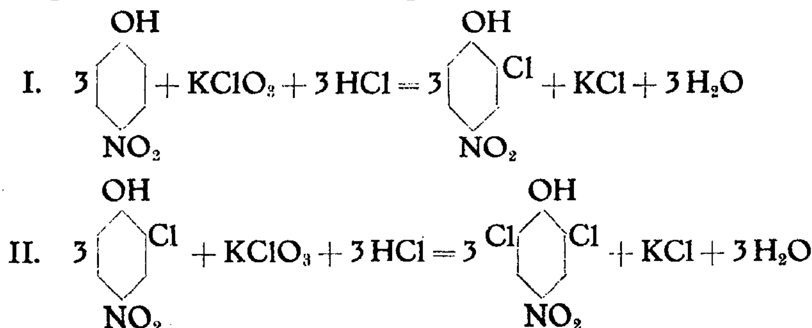
Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Goldgrüne Kristalle, in Wasser, Alkohol, Azeton und Laugen mit tiefblauer Farbe leicht löslich, mit Säuren Umschlag in violettstichiges Rot. Schon beim Stehen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung ein.

Durch Reduktionsmittel (Traubenzucker, Schwefelwasserstoff) in alkalischer Lösung entsteht das Alkalisalz der Leukoverbindung, durch Säuren (Essigsäure) wird sie als solche abgeschieden, es ist dies der einzig gangbare Weg zur Reinigung des Farbstoffes. — In Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist das Dichlorphenolindophenol ganz unlöslich; mitentstandene Nebenprodukte können eventuell mit diesen Lösungsmitteln herausgelöst werden.

Bemerkungen: Verwendung zur Vitamin-C-Titration nach Tillmans, Zeitschrift f. Untersuchung der Lebensmittel, 56 (1928), 272 und C. 1933, II, 571; C. 1933, II, 1391.

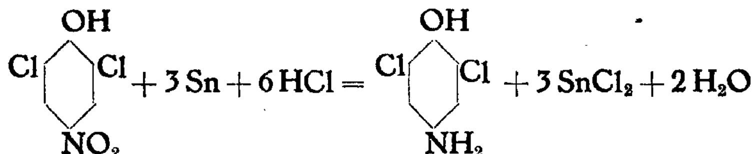
Vorgang: Die glatte Bildung des 2,6-Dichlornitrophenols aus p-Nitrophenol nach den Gleichungen:



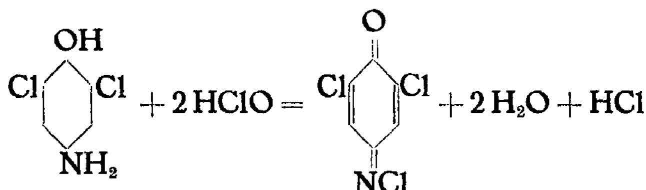
erklärt sich einmal aus der Reaktionsfähigkeit des Nitrophenols, zum andern daraus, daß die OH-Gruppe als Substituent I. Ordnung nur nach der Ortho-, d. h. 2,6-Stellung dirigieren kann, da die p-

Stellung schon durch die NO_2-Gruppe besetzt ist; die NO_2-Gruppe dirigiert das Cl als Substituent II. Ordnung nach der m-, d. h. wiederum nach der 2,6-Stellung.

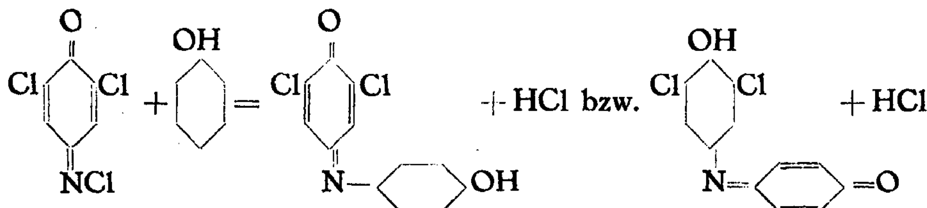
Die Reduktion verläuft nach der Gleichung:



Es bildet sich dabei ein Zinndoppelsalz, das als solches weiter verarbeitet wird, da das freie 2,6-Dichlor-p-aminophenol sehr oxydabel ist. Die Oxydation zum 2,6-Dichlorchinonchlorimid vollzieht sich nach:



In alkalischer Lösung erfolgt dann die Kondensation mit Phenol zum 2,6-Dichlorphenolindophenol:



Aus der alkalischen Lösung scheidet sich das Na-Salz des 2,6-Dichlorphenolindophenols ab; gleichzeitig wird die entstehende HCl gebunden.

Literatur: Kollvepp A. 234,8; Möhlau B. 16, 2845; J. Tillmans, Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. 56 (1928) 272, C. 1933, II, 571 und 1391; V. Hoo, Tsu-Scheng Ma und P. P. T. Sah C. 1934, II, 2211.

117. Dijoddithymol

Thymolum jodatum

[Aristol (E. W.)][1]

$C_{20}H_{22}O_2J_2 = 548$

(Wahrscheinliche Konstitutionsformel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 7,5 g Thymol,
50 g Natronlauge,

[1] Siehe Fußnote S. 2.

30 g Jod,
45 g Jodkalium.

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

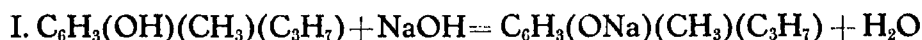
Ausführung: In eine Lösung von 7,5 g Thymol in 50 g Natronlauge, die mit 100 ccm Wasser verdünnt ist, wird eine Lösung von 30 g Jod und 45 g Jodkali in 150 ccm Wasser allmählich unter Umrühren eingegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf der Nutsche mit etwa 750 ccm Wasser gewaschen und bei nicht über 40° auf Ton getrocknet. Das Filtrat kommt zu den Jodresten.

Ausbeute: 12—13 g.

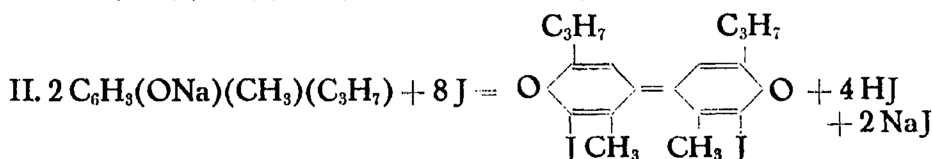
Eigenschaften: Rotbraunes Pulver, geschmacklos, Geruch schwach gewürzig. In H_2O unlöslich, von Weingeist, Äther und fetten Ölen wird es bis auf einen geringen Rückstand gelöst. Es enthält 45% Jod (berechnet 46,1%).

Prüfung: Die weingeistige Lösung (0,1 + 10 ccm) wird durch einige Tropfen Chlorwasser schmutzig violett gefärbt, freies Jod wird dabei nicht abgeschieden. Beim Erhitzen für sich oder mit konz. H_2SO_4 wird es unter Abscheidung von Jod zersetzt.

Vorgang:



I. $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7) + NaOH = C_6H_3(ONa)(CH_3)(C_3H_7) + H_2O$

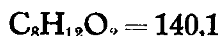


II. $2\,C_6H_3(ONa)(CH_3)(C_3H_7) + 8\,J =$ [Strukturformel] $+ 4\,HJ + 2\,NaJ$

Literatur: H. I, 1555; Ber. d. D. pharm. Ges. 1934, **272**, 8—22; C. 1934, I, 2123.

118. Dimedon

Dimethyldihydroresorzin



$C_8H_{12}O_2 = 140,1$

(Konstitutionsformel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 100 ccm Azeton,
Salzsäuregas (Präp. 189 anorg. Teil),
4,6 g Natriummetall,
35 g Malonester (Präp. 169),
konz. Natronlauge,
75 ccm absol. Alkohol,
Eis.

Geräte: Fraktionierkolben 100, Saugflasche 100, kleine Nutsche, Scheidetrichter 250.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung:

I. Mesityloxyd



$$(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot CO \cdot CH_3$$

Man sättigt reines wasserfreies Azeton unter Kühlung in einer Kältemischung mit trockenem Salzsäuregas, läßt die Flüssigkeit 1/2 Std. stehen und gießt schließlich in etwa 1 l Eiswasser. Das ausgeschiedene Mesityloxyd wird zuerst mit kaltem Wasser, dann mit verd. Natronlauge und schließlich nochmals mit Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 40—60 g.

Eigenschaften: Farblose, stark nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit, Kp. 128,4° (korr.). D_{12° = 0,8612. Wenig löslich in Wasser, mit Alkohol mischbar.

Vorgang:



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + H_3C \cdot CO \cdot CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH{-}CO{-}CH_3 + H_2O$$

Die H_2O-Abspaltung erfolgt durch die konz. HCl.

Literatur: V. 1937, II, 80.

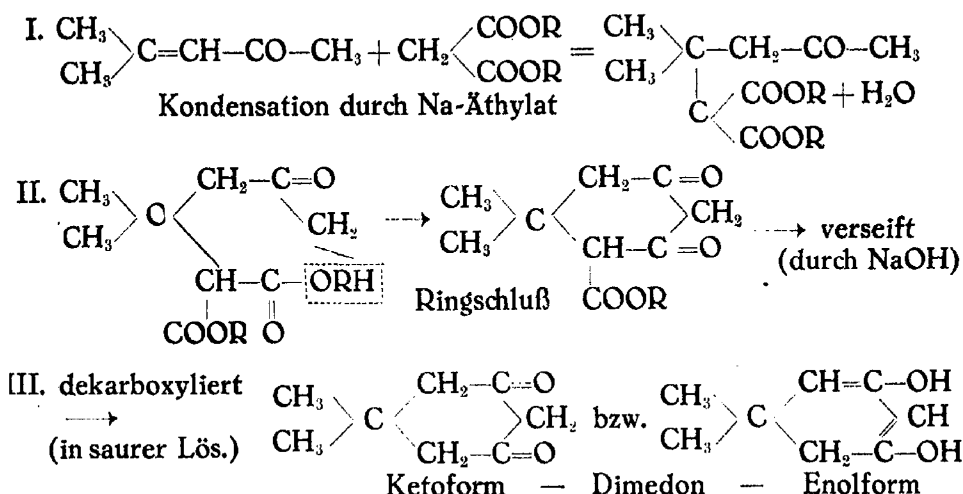
II. Dimedon

4,6 g Natrium werden in etwa 75 ccm absol. Alkohol gelöst und dann 35 g Malonester sowie 20 g Mesityloxyd zugegeben. Die Mischung wird alsdann 2 Std. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Erkalten mit überschüssiger konz. Natronlauge versetzt und zur Verseifung des Dimethyl-Dihydroresorzinsäureesters 5—6 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Nun wird neutralisiert, der Alkohol verkocht, dann stark schwefelsauer gemacht und nochmals einige Min. bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung gekocht. Dann läßt man erkalten, wobei das Dimedon auskristallisiert. Es wird nochmals aus kochendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 22—24 g.

Eigenschaften: Lange, dicke zitronengelbe Nadeln aus H_2O oder rechtwinklige farblose Prismen aus Alkohol + Äther. F. 147 bis 148°. Löslich in 200 T. H_2O. Wenig löslich in Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester.

Vorgang:



Bemerkungen: Dimedon ist ein ganz vorzügliches qualitatives und quantitatives Reagens auf Aldehyde, so gibt z. B. die wäßrige Lösung mit Formaldehyd quantitativ eine voluminöse krist. Fällung vom F. 187—188°, wobei 2 Mol. Dimedon mit 1 Mol. HCHO unter H_2O-Austritt reagieren. Andere Aldehyde geben langsamer derartige Verbindungen, so daß man HCHO mit Dimedon neben anderen Aldehyden bestimmen kann.

Literatur: A. **294**, 316; **304**, 18; **308**, 193.

119. p-Dimethylaminoazobenzol



Ausgangsstoffe: 22 g Anilin (Präp. 54),
72 g Salzsäure (25%ig),
25 g konz. Salzsäure (38%ig),
19 g Natriumnitrit,
24 g Dimethylanilin,
etwa 150 g Natriumazetat,
Eis.

Geräte: Tropftrichter, Rührvorrichtung, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man löst 22 g frisch dest. Anilin in einem Becherglas (250) in 72 g Salzsäure (25%ig), kühlt diese Lösung mit Eis und läßt unter weiterer guter Kühlung, wobei die Temp. nicht über + 4° steigen soll, aus einem Tropftrichter unter Rühren mit einem

Rührwerk langsam von einer Lösung 19 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser so lange zufließen, bis ein Tr., mit einigen Tr. Wasser verdünnt, auf Jodkalistärkepapier gebracht, einen violetten Jodstärkefleck gibt. Nach einiger Zeit wird diese Lösung unter Rühren in eine kalte Lösung von 24 g frisch dest. Dimethylanilin in 25 g konz. Salzsäure eingetragen und einige Zeit stehen gelassen. Dann fügt man so viel zerriebenes krist. Natriumazetat hinzu (etwa 150 g), bis die Mischung deutlich nach Essigsäure riecht. Der ausgeschiedene Farbstoff wird dann abgesaugt, nochmals mit Wasser zur Entfernung des Natriumazetats gewaschen und auf Ton getrocknet. Als Indikator ist der Farbstoff meistens rein genug, er kann aber nötigenfalls aus viel 70%igem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle oder Petroläther umkristallisiert werden.

Ausbeute: 35—40 g.

Eigenschaften: Orangegelbe Kristallblättchen, F. 116—117°, unlöslich in H_2O, löslich in Weingeist. Löslich in salzsäurehaltigem Wasser mit roter Farbe, beim Übersättigen mit Alkali wird die Lösung gelb, daher seine Verwendung als Indikator.

Vorgang: I. Das Anilin wird als primäres Amin durch $NaNO_2$ bzw. durch die salpetrige Säure HONO in salzsaurer Lösung diazotiert: $C_6H_5NH_2HCl + HONO = C_6H_5N_2 \cdot Cl + 2\,H_2O$.

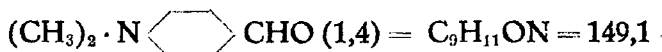
II. Dieses Benzoldiazoniumchlorid kuppelt mit Dimethylanilin zu dem Farbstoff:



$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + HCl = C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4{-}N(CH_3)_2$$

Literatur: G. 1936, 302; H. I, 451.

120. Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd



$$(CH_3)_2 \cdot N\langle\bigcirc\rangle CHO\,(1,4) = C_9H_{11}ON = 149{,}1$$

Ausgangsstoffe: 70 g Dimethylanilin,
310 ccm rauch. Salzsäure (38%ig),
25 g Natriumnitrit,
350 ccm 8%ige Natronlauge,
300 ccm 30%ige Essigsäure,
125 ccm 40%ige Formaldehydlösung,
etwas Alkohol, Eis.

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Rührwerk, Tropftrichter 100, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

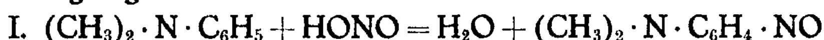
Ausführung:

I. Salzsaures Nitrosodimethylanilin

In einem Filtrierstutzen (1000) werden 40 g Dimethylanilin (frisch dest.) in 250 ccm verd. Salzsäure (125 ccm rauch. HCl + 125 ccm

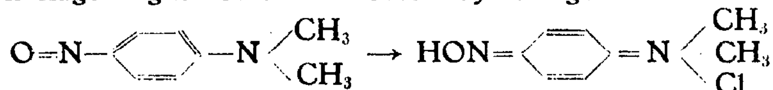
H_2O) gelöst. Man umgibt den Stutzen mit Eis, bringt 200 g Eis hinein und läßt dann unter gutem Rühren (mit Rührwerk) die kalte Lösung von 25 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser aus einem Tropftrichter allmählich zufließen. Die Temp. darf nicht über $+5°$ steigen, und es sollen sich keine nitrosen Gase entwickeln. Nach einstündigem Stehen saugt man das orangegelbe Chlorhydrat scharf ab und wäscht einige Male mit verd. Salzsäure (etwa 7,5%ig) aus und trocknet auf Ton im Vakuumexsikkator. Zur Weiterverarbeitung ist das Salz genügend rein.

Vorgang:



I. $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_5 + HONO = H_2O + (CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NO$

II. Dieses Nitrosodimethylanilin bildet mit Säuren Salze, die aber, da sie neutral reagieren und gelb gefärbt sind, nicht in der üblichen Weise durch Addition der Säure an die tertiäre Dimethylaminogruppe entstanden sind. Man nimmt daher an, daß die Salze unter Umlagerung zu einem chinoiden System gebildet werden.



II. Dimethylaminobenzaldehyd

30 g Dimethylanilin (frisch dest.) werden in 60 ccm rauch. Salzsäure gelöst und 25 ccm 40%ige Formaldehydlösung zugegeben. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad und gibt 30 g salzsaures Nitrosodimethylanilin (von I.) hinzu, das sich allmählich auflöst, wobei sich die Flüssigkeit braun färbt und die Temp. auf 115° ansteigt. Die Flüssigkeit gerät in lebhaftes Sieden. Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt, wobei sich das salzsaure Dimethylamidobenzylidenamidodimethylanilin in roten Nadeln ausscheidet, die abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und mit 350 ccm etwa 8%iger Natronlauge aufgekocht werden. Hierbei wird die Farbe gelb. Es wird abgekühlt, die ausgeschiedene Base abgesaugt, dreimal mit wenig Wasser, dann zweimal mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Sollte der F. unter 229° liegen, so wird zweckmäßigerweise aus Dimethylanilin umkristallisiert.

40 g dieser Benzylidenverbindung werden in 300 ccm 30%iger Essigsäure gelöst, 100 ccm 40%ige Formaldehydlösung zugefügt und am Rückflußkühler erhitzt. Die rote Lösung wird bald gelb. Beim Verdünnen mit Wasser und gutem Kühlen fällt der Dimethylamidobenzaldehyd aus, der völlig rein ist.

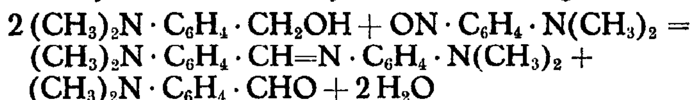
Ausbeute: 24 g.

Eigenschaften: Farblose oder hellgelbe, glänzende Schuppen. F. 73°, K. 176°. Löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Säuren. Umkristallisierbar aus heißem H_2O.

Vorgang: I. $\underbrace{(CH_3)_2N \cdot C_6H_5}_{\text{Dimethylanilin}} + \underbrace{CH_2O}_{\text{Formaldehyd}}$ (bei Gegenwart von HCl) $\longrightarrow$

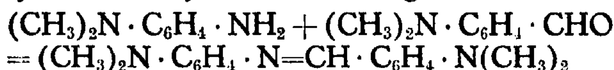
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$$

II. Dieser primäre Alkohol wird von Nitrosodimethylanilin zu dem entsprechenden Aldehyd oxydiert, der sich mit dem bei Gegenwart von HCl aus dem Nitrosodimethylanilin gleichzeitig gebildeten p-Aminodimethylanilin zur Anhydrobase vereinigt.



$$2\,(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH + ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 =$$
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 +$$
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2\,H_2O$$

III. Weiterhin kondensiert sich ein zweites Molekül Aminodimethylanilin mit dem nach Gleichung II gebildeten Dimethylaminobenzaldehyd zur Benzylidenverbindung

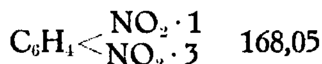


$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$
$$= (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

Beim Erwärmen mit HCl und HCHO wird diese Benzylidenverbindung gespalten und der Dimethylaminobenzaldehyd frei. Um das bei dieser Spaltung freiwerdende Aminodimethylanilin unschädlich zu machen, wird es durch den zugesetzten Formaldehyd zu einer Methylenverbindung kondensiert, die gelöst bleibt, während der Dimethylaminobenzaldehyd ausfällt.

Literatur: G. 1936, 310; Ber. d. D. chem. Ges. 1904, **37**, 858.

121. m-Dinitrobenzol



$$C_6H_4{<}^{NO_2 \cdot 1}_{NO_2 \cdot 3} \qquad 168{,}05$$

Ausgangsstoffe: 10 g Nitrobenzol (Präp. 190),
25 g konz. Schwefelsäure (= 14 ccm),
15 g rauch. Salpetersäure (= 10 ccm),
etwa 50 ccm Spiritus.

Geräte: Rundkolben 100, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Die Mischung obiger Säuren wird allmählich mit 10 g Nitrobenzol versetzt (Abzug) und unter häufigem Umschütteln in einen offenen Kolben (100) ½ Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Das etwas erkaltete Reaktionsgemisch wird dann unter Umrühren in ½ l kaltes Wasser gegossen, das erstarrte Dinitrobenzol wird zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus 5 T. Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 10—12 g.

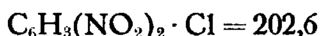
Eigenschaften: Schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 90°.

Vorgang: $C_6H_5NO_2 + HNO_3 = C_6H_5(NO_2)_2 + H_2O$

Die bereits vorhandene NO_2-Gruppe (Substituent 2. Ordnung) bewirkt, daß die 2. NO_2-Gruppe vorwiegend in meta-Stellung geht. Ebenso dirigieren z. B. die Sulfo-, Aldehyd-, Karboxyl- oder Ketogruppen, während die Substituenten 1. Ordnung hauptsächlich in ortho- und para-Stellung dirigieren. Hierzu gehören z. B. Halogene, Alkali-, Hydroxyl- und Aminogruppen.

Literatur: G. 1936, 166.

122. 2,4-Dinitrochlorbenzol[1]



$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot Cl = 202{,}6$

Ausgangsstoffe: 50 g Chlorbenzol,
85 g rauch. Salpetersäure,
175 g rauch. Schwefelsäure (7% SO_3-Gehalt).

Geräte: Rundkolben 500, Scheidetrichter 500, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: 50 g Chlorbenzol (Kp. 130—132°) werden in kleinen Portionen im Verlaufe einer Std. in ein in einem Rundkolben (500) befindliches Säuregemisch aus 175 g rauch. Schwefelsäure mit 7% SO_3 und 85 g rauch. Salpetersäure eingetragen, wobei der Kolben dauernd geschüttelt und mit Wasser gekühlt wird, so daß die Temp. nie über etwa 55° steigt. Dann erhitzt man auf einem Wasserbade, wobei man die Temp. langsam bis auf 95° steigert und dann noch 2 Std. weiter erhitzt. Die Bildung des Dinitrochlorbenzols wird durch Auftreten einer oben schwimmenden, hellgelben, öligen Schicht angezeigt. Dann wird noch warm im Scheidetrichter getrennt und die ölige Schicht mehrmals mit je 200 ccm heißem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser säurefrei ist. Nun bringt man in 500 ccm kaltes Wasser und läßt erstarren. Der Körper wird abgenutscht, zwischen Filtrierpapier getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Durch Eingießen der abgetrennten Salpeter-Schwefelsäure in viel Wasser und durch Abkühlen der heißen Waschwässer kann man noch eine weitere Menge Dinitrochlorbenzol gewinnen.

Ausbeute: 70 g und aus der Säuer und dem Waschwasser noch etwa 18 g.

Eigenschaften: Hellgelbe Kristallnadeln, F. 52°, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in H_2O.

Vorgang: $C_6H_5Cl + 2\,HNO_3 = C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2\,H_2O$

Die Nitrierung geht stufenweise, wobei sich zunächst das p-Nitrochlorbenzol unter starker Wärmeentwicklung sofort und das Di-

[1] Zur Morfinbestimmung nach Mannich.

nitrochlorbenzol erst beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 als wasserentziehendes Mittel bildet.

Literatur: Journ. of the Amer. chem. Soc. 1919, 41, 1, S. 1015.

123. 2,4-Dinitrophenylhydrazin [1]



$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH_2 = 198{,}08$

Ausgangsstoffe: 50 g Brombenzol,
50 ccm rauch. Salpetersäure,
70 ccm konz. Schwefelsäure,
25 g Hydrazinsulfat (Präp. 153 i. anorg. Teil),
21,5 g Kaliumhydroxyd,
etwa 500 ccm Alkohol (vergällt).

Geräte: Tropftrichter 50, weithalsiger Rundkolben 500, mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung:

I. Darstellung von 2,4-Dinitrobrombenzol

Man mischt in einem Becherglas (500) 50 ccm rauch. Salpetersäure mit 70 ccm rauch. Schwefelsäure und läßt unter Umrühren das Brombenzol aus einem Tropftrichter langsam zutropfen. Wird die Reaktion zu heftig, dann wird durch Einsetzen des Becherglases in Wasser gekühlt. Nach beendetem Zugeben erhitzt man das Gemisch ½ Std. auf dem Wasserbad, wobei sich das Nitroprodukt als gelbes Öl abscheidet, und gießt auf zerkleinertes Eis, zur Not auch in viel kaltes Wasser. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, im Mörser mit Wasser verrieben, wieder abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert (F. 71 bis 72°). Falls das Dinitrobrombenzol weiterverarbeitet werden soll, begnügt man sich mit dem F. von etwa 65°, da eine Reinigung sehr verlustreich wäre.

II. Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Man löst zur Darstellung des benötigten Hydrazins in einem 250-ccm-Erlenmeyerkölbchen 21,5 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser und fügt 25 g feingepulvertes Hydrazinsulfat hinzu. Nach ½stünd. Stehen erwärmt man zur Vervollständigung der Umsetzung einige Min. auf dem Wasserbad, vermischt mit 100 ccm Alkohol und saugt

---

[1] Zum Nachweis und zur Bestimmung von Azeton im Harn, zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Kampfer, zur quantitativen Bestimmung von Kampfer. Siehe Bemerkungen am Schluß.

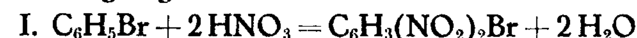
nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab. Das Filtrat enthält das Hydrazin. Inzwischen versieht man einen weithalsigen Jenaer Rund- oder Stehkolben (500) mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler und setzt den Apparat aufs Wasserbad. Im Kolben löst man unter gelindem Erwärmen 23,7 g des unter I. gewonnenen Dinitrobrombenzols in etwa 250 ccm Alkohol. Nun läßt man aus dem Tropftrichter obige noch mit 2 ccm konz. Ammoniak versetzte Hydrazinlösung langsam zufließen, wobei man ständig umschwenkt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rot und bei weiterem Zusatz tritt Erwärmung ein. Die Geschwindigkeit des Zutropfens sowie die Wärmezufuhr durch Erwärmen des Wasserbades ist so abzupassen, daß das Gemisch ständig kocht. Bald scheiden sich ziegelrote Kristalle aus, deren Menge beim Abkühlen zunimmt. Zur Sicherheit erwärmt man noch 1 Std. auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Die Kristalle werden abgesaugt, zuerst mit heißem Wasser und schließlich mit Äther ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man weitere Mengen. Neben den roten Prismen des Dinitrophenylhydrazins kristallisiert beim Eindampfen **bromwasserstoffsaures Hydrazin** (etwa 10 g) in feinen gelben Nadeln aus, die durch Wasser aus dem Gemisch herausgelöst werden können. Es wäre bei dieser Gelegenheit als Nebenprodukt zu gewinnen.

Das Dinitrophenylhydrazin ist meistens schon rein, kann aber aus heißem Essigäther, Eisessig, Nitrobenzol oder Anilin umkristallisiert werden.

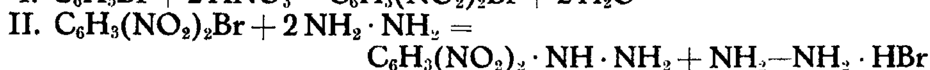
Ausbeute: 12—14 g.

Eigenschaften: Rote Kristallnadeln, F. 194—195°. In Wasser, Äther und Benzol unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Alkohol. Leichter in heißem Eisessig, Essigester, Nitrobenzol und Anilin.

Vorgang:



I. $C_6H_5Br + 2\,HNO_3 = C_6H_3(NO_2)_2Br + 2\,H_2O$



II. $C_6H_3(NO_2)_2Br + 2\,NH_2 \cdot NH_2 =$
$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2{-}NH_2 \cdot HBr$

Bemerkungen:

1. Das Dinitrophenylhydrazin eignet sich nach Bülow sehr gut folgendermaßen zum Nachweis von Azeton im Harn:

Reagenz:	Dinitrophenylhydrazin . .	0,33 g
	Salzsäure (25%ig) . . .	4,0 ccm
	Wasser	6,0 ccm
	Alkohol (96%ig) . . .	250,0 ccm

Das Gemisch wird bis zur Lösung erhitzt. Die Prüfung wird ausgeführt, indem man 10 ccm Harn mit 1 ccm HCl ansäuert und dann

das Reagens im Überschuß zusetzt. Wenn der Harn mehr als 0,5% Azeton enthält, bildet sich nach wenigen Sekunden ein weißes Präzipitat. Dieses kann abfiltriert und gewogen werden. 238,0 g des Hydrazons entsprechen 58,0 g Azeton.

2. In gleicher Weise kann auch Kampfer quantitativ bestimmt werden. 1 g Hydrazon entsprechen 0,458 g Kampfer. Da der Schmelzpunkt des Hydrazons vom natürlichen Kampfer bei 174—175° und vom künstlichen Kampfer bei 165° liegt, lassen sich die Hydrazone zur Unterscheidung dieser beiden Sorten heranziehen.

Literatur: Annalen d. Chem. **137**, 167; Beilst. IV, S. 656.

124. Diphenylamin



$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 = 169{,}1$

Ausgangsstoffe: 78 g frisch dest. Anilin,
84 g konz. Salzsäure (38%ig),
etwa 100 ccm 30—40%iger Alkohol,
etwas schweflige Säure.

Geräte: Rundkolben 100—150, Öl- oder Metallbad, Becherglas 2000 oder unbeschädigter Emailletopf, Saugflaschen 1000, 100, mittlere und kleine Nutsche.

Dauer: 3—4 Tage (½).

Ausführung: 31 g Anilin werden in einer Porzellanschale unter Umrühren mittels Glasstabs vorsichtig mit 34 g konz. Salzsäure (38%ig) versetzt und auf dem Wasserbad vollständig unter nochmaligem Zerreiben zur Trockne verdampft und über Nacht im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Das knochentrockne, schnell gepulverte, salzsaure Anilin wird in einem Rundkolben (100—150) mit Steigrohr mit 47 g Anilin 35 Std. im Ölbade, besser in einem Metallbade (500 g Wismut, 312 g Blei, 197 g Zinn, Schmelzpunkt 93°) auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit verd. Salzsäure (50 ccm H_2O + 50 g konz. Salzsäure [38%ig]) aufgenommen und in 2 l heißem Wasser (75°) eingerührt. Hierbei zersetzt sich das salzsaure Diphenylamin, und es scheidet sich beim Erkalten das freie Diphenylamin in feinen noch braun gefärbten Kristallnadeln aus. Die abgesaugten Kristalle werden aus 30—40%igem heißem verd. Alkohol unter Zusatz einiger Kubikzentimeter schwefliger Säure mehrmals umkristallisiert.

Das nicht in Reaktion getretene Anilin kann aus der obigen salzsauren Lösung nach dem Alkalisieren mit Natronlauge mit Wasserdampf abgeblasen werden.

Ausbeute: 12—16 g.

Eigenschaften: Farblose Blättchen, F. 54°, Kp. 760 · 302°, unlöslich in H_2O, löslich in etwa 2 T. Alkohol und in 2 T. Methyl-

alkohol, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht löslich in Äther, löslich in Ligroin.

Vorgang:



$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + C_6H_5NH_2 = NH_4Cl + C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Literatur: Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. 63, 92.

125. Dulcin

p-Phenetolkarbamid



$$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 = C_9H_{12}O_2N_2 = 180$$

Ausgangsstoffe:
50 g Phenazetin (Präp. 197),
100 ccm rauch. Salzsäure,
15 g Harnstoff (Präp. 93) oder 12 g Kaliumzyanat (KCNO),
verd. Alkohol.

Geräte: Rundkolben 500, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung:

I. Salzsaures p-Amidophenetol, p-Phenetidin

50 g Phenazetin werden mit 100 ccm rauch. Salzsäure und 100 ccm Wasser unter Zugabe einiger Stückchen Bimsstein 1/2 Std. am Rückflußkühler auf dem Drahtnetze gekocht. Beim Erkalten kristallisiert aus der stark nach Essigsäure riechenden Lösung sofort das salzsaure Salz aus. Durch Einengen der Mutterlauge und Versetzen mit rauch. Salzsäure kann man noch eine weitere Menge gewinnen. Eventuell aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisieren.

Ausbeute: 45—47 g.

Eigenschaften: Weiße, prismenförmige Kristalle.

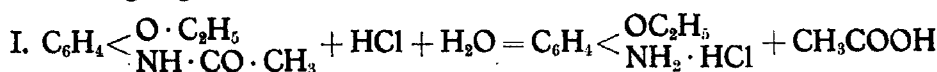
II. Dulcin

1. Vorschrift

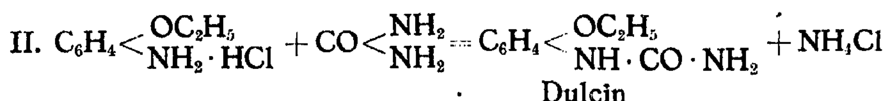
35 g des salzsauren p-Amidophenetols werden in 200 ccm Wasser klar gelöst und mit 26 g Harnstoff einige Std. (5—7) auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt, bis sich ein dicker Kristallbrei abscheidet, der sich auch bei weiterem Erhitzen nicht mehr vermehrt (im ganzen etwa 7 Std.). Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Dulcin unter Zusatz von Tierkohle aus verd., etwa 30%igem Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 20 g.

Vorgang:



$$\text{I. } C_6H_4{<}{}^{O\cdot C_2H_5}_{NH\cdot CO\cdot CH_3} + HCl + H_2O = C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NH_2\cdot HCl} + CH_3COOH$$



$$\text{II. } C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NH_2\cdot HCl} + CO{<}{}^{NH_2}_{NH_2} = C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NH\cdot CO\cdot NH_2} + NH_4Cl$$

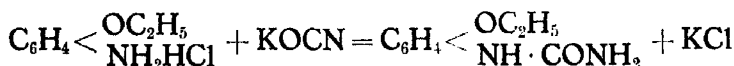
Dulcin

Literatur: H. II, 409; He. II, 464; Friedl. 4, 1268.

2. Vorschrift

20 g salzsaures p-Phenetidin werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer frisch bereiteten wäßrigen Lösung von 12 g reinem Kaliumzyanat (KCNO) versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Kristallbrei perlmutterglänzender Blättchen, die aus verd. Alkohol umkristallisiert werden.

Vorgang:



$$C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NH_2HCl} + KOCN = C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NH\cdot CONH_2} + KCl$$

Literatur: Journ. prakt. Ch. 30, 103.

Eigenschaften des Dulcins: Farblose, glänzende Nadeln, F. 170—173°. Geschmack stark und rein süß. Süßkraft etwa 200mal so groß wie die des Rohrzuckers. Schwer löslich in H_2O (1:800), leichter in heißem Wasser und Alkohol, auch in fetten Ölen. Leicht löslich in anorganischen und organischen Säuren.

126. Eosin

Tetrabromfluoreszein

Ausgangsstoffe: 15 g Fluoreszein (Präp. 131),
70+50 ccm Alkohol,
11 ccm Brom.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche, Bürette.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Zu 15 g Fluoreszein und 70 ccm Alkohol tropft man unter Schütteln und unter Vermeidung zu starker Erhitzung 11 ccm Brom aus einer Bürette binnen 1/4 Std. zu. (Verfährt man dabei zu langsam, so scheidet sich Dibromfluoreszein aus und entzieht sich der weiteren Einwirkung des Broms.) Nachdem vorübergehend klare Lösung eingetreten ist, scheidet sich Eosin in roten Blättchen ab. Nach 2 Std. wird es abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. 1 Mol. Kristallalkohol wird

erst durch halbstündiges Erhitzen auf 110° im Trockenschrank entfernt.

Ausbeute: 22 g.

Eigenschaften: Gelbrote alkoholhaltige Kristalle.

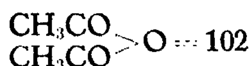
Vorgang: In das Molekül des Fluoreszeins (Formel s. Präp. 131) treten 4 Atome Br ein.

Literatur: He. 178.

127. Eosin – Ammonium

Man läßt Eosin in dünner Schicht auf Filtrierpapier ausgebreitet über einer Schale mit konz. Ammoniak mit Trichter bedeckt stehen, bis sich eine Probe in Wasser klar löst.

128. Essigsäureanhydrid



$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O = 102$$

Ausgangsstoffe: 66 g Natriumazetat, frisch geschmolzen,
30 g Phosphoroxychlorid (Präp. 157 i. anorg. Teil).

Geräte: Rundkolben 100, Fraktionierkolben 100, Ölbad, Liebigkühler.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Zum gepulverten Natriumazetat setzt man tropfenweise unter Kühlung mit Wasser 30 g Phosphoroxychlorid; es tritt starke Erwärmung ein. Gemisch ½ Std. am Rückfluß auf dem Wasserbad, dann noch 4 Std. auf 180—200° im Ölbad erhitzen. Von dem Reaktionsgemisch wird mit leuchtender Flamme, unter Benutzung eines Kühlers, soviel wie möglich abdestilliert und das Destillat dann nochmals rektifiziert, wobei das um 138° herum Übergehende aufgefangen wird.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp. 138°. Sinkt in H_2O zunächst unter und löst sich dann unter Zersetzung zu Essigsäure.

Vorgang:



$$4\,CH_3 \cdot COONa + POCl_3 = 2\,(CH_3 \cdot CO)_2O + NaPO_3 + 3\,NaCl$$

Literatur: F. 234.

Anschlußpräparate: Azetophenon 61, Arsazetin 62, Methylacetylosalicyl. 175, Phenazetin 197, Pyrogalloltriazetat 213.

129. Ferrum citricum ammoniatum fuscum

Braunes Ferri-Ammoniumzitrat

Ausgangsstoffe:

50 g Eisenchloridlösung (Liq. Ferri sesquichlor.),
27 g Zitronensäure,
Ammoniakflüssigkeit (10%ig).

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man fällt, wie bei Präp. 206 i. anorg. Teil angegeben, aus 50 g Eisenchloridlösung (10% Fe) (Liq. Ferri sesquichlor.) das Ferrihydroxyd aus, wäscht es durch Dekantieren aus und saugt es ab. Dann wird es mit 18 g Zitronensäure in 70 ccm Wasser gelöst und nötigenfalls dabei bis auf 50° erwärmt. Die hellrote Lösung wird mit 9 g Zitronensäure und dann mit Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion versetzt, bei nicht über 50° zum Sirup eingedampft und auf Glasplatten bei nicht über 50° getrocknet.

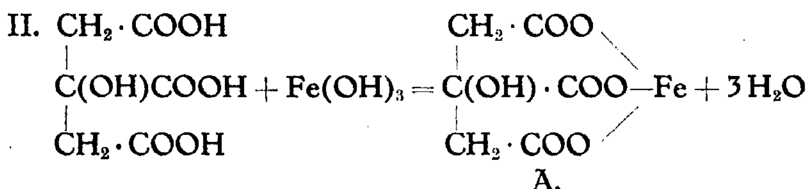
Ausbeute: 32—33 g.

Eigenschaften: Dünne, durchscheinende, etwas hygroskopische Blättchen von hellbrauner Farbe. Löslich in kaltem H_2O, kaum in Weingeist. Wäßrige Lösung rötet Lackmuspapier schwach.

Vorgang:

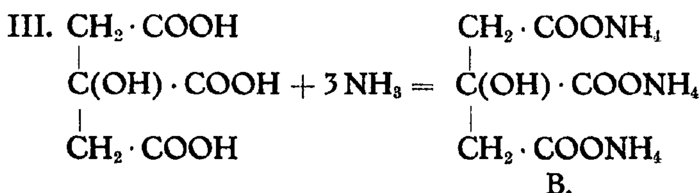


I. $FeCl_3 + 3\,NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$



II. $CH_2 \cdot COOH$ | $C(OH)COOH$ | $CH_2 \cdot COOH$ $+ Fe(OH)_3 =$ $CH_2 \cdot COO$ | $C(OH) \cdot COO$ | $CH_2 \cdot COO$ $>Fe + 3\,H_2O$

A.



III. $CH_2 \cdot COOH$ | $C(OH) \cdot COOH$ | $CH_2 \cdot COOH$ $+ 3\,NH_3 =$ $CH_2 \cdot COONH_4$ | $C(OH) \cdot COONH_4$ | $CH_2 \cdot COONH_4$

B.

A und B vereinigen sich zu einem Doppelsalz.

Literatur: H. I, 1260.

130. Flaviansäure[1]

Naphtholgelb-S

2,4-Dinitro-α-naphthol-7-sulfosäure



(Konstitutionsformel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 25 g α-Naphthol,
100 g rauch. Schwefelsäure (25% SO_3),
60 g konz. Salpetersäure (D 1,4),
Eis.

Geräte: Rundkolben 150, Ölbad, Saugflasche 500 und mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

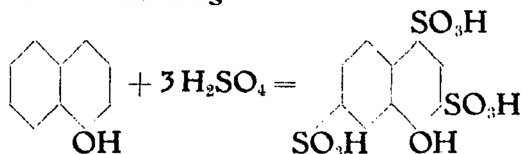
Ausführung: 25 g feingepulvertes α-Naphthol werden unter fortgesetztem Umschütteln allmählich in 100 g rauch. Schwefelsäure (25% SO_3) eingetragen und gelöst. Hierauf wird die Schmelze 1 Std. lang im Ölbad auf 125° erhitzt. Um festzustellen, ob das α-Naphthol vollständig in die 2,4,7-Trisulfosäure umgewandelt ist, wird eine Probe im Reagenzglas mit 100 ccm Wasser vermischt und bis nahe zum Sieden erwärmt. Wenn sich die gelbe Lösung beim Abkühlen weder trübt, noch Flocken abscheidet, kann die Schmelze auf Naphtholgelb S verarbeitet werden. Andernfalls ist die weitere Umwandlung des Naphthols in die Trisulfosäure durch Hinzufügen von stärkerer anhydridhaltiger Schwefelsäure und erneutes Erhitzen herbeizuführen.

Die erkaltete Schmelze wird allmählich in 250 g zerstoßenes Eis eingerührt. Nach dem Filtrieren wird die braune Lösung mit 60 g konz. Salpetersäure (65%ig, D 1,4) vermischt und 1/2 Std. lang auf 50° erwärmt. Nach 12stünd. Stehen bei gewöhnlicher Temp. hat sich die größte Menge der entstandenen Dinitronaphtholsulfonsäure abgeschieden, welche abfiltriert und aus heißer, verd. Salzsäure umkristallisiert wird. Zuerst auf Ton, dann im Exsikkator über H_2SO_4 und KOH zu trocknen.

Ausbeute: 40—45 g.

Eigenschaften: Gelbe Nädelchen, löslich in heißer, verd. HCl.

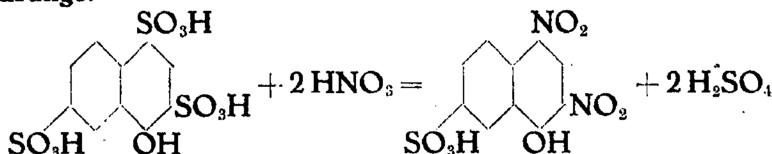
Vorgang: I. Sulfurierung:



---

[1] Zur Reinigung des Arginins aus Gelatine (Präp. 40 Bd. III).

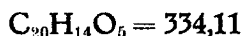
II. Nitrierung: 2 SO_3H-Gruppen werden durch NO_2-Gruppen verdrängt:



Die Flaviansäure war früher ein wichtiger Wollfarbstoff.

Literatur: G. 197.

131. Fluoreszein



$C_{20}H_{14}O_5 = 334,11$

(Konstitutionsformel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 10 g Phthalsäureanhydrid,
14 g Resorzin (Präp. 215),
etwa 250 ccm Äther.

Geräte: Ölbad, Salbenkruke 50, Scheidetrichter 250—500, Fraktionierkolben 250.

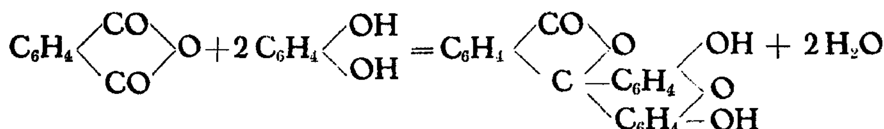
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Phthalsäureanhydrid und das Resorzin werden innig gemischt und in einem Porzellansalbentopf (50) einige Std. im Ölbade auf 195—200° erhitzt, bis die Dampfentwicklung aufhört und die anfangs flüssige Masse völlig fest geworden ist. Die zerkleinerte und gepulverte Schmelze wird mit etwa 300 ccm Wasser ausgekocht, der feuchte Rückstand nach dem Abgießen des Wassers in verd. Natronlauge gelöst und mit verd. Schwefelsäure wieder nahezu neutralisiert. Dann überschichtet man in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Äther, fällt das Fluoreszein allmählich durch verd. Schwefelsäure in Portionen von 1—2 ccm, schüttelt dazwischen immer wieder aus, destilliert den Äther aus einem Kolben zur Hälfte ab und benutzt den abdestillierten Äther zum weiteren Ausschütteln nach Ergänzung auf 100 ccm. Läßt man den letzten Rest des Äthers nach Zusatz von etwas absol. Alkohol freiwillig verdunsten, so erhält man ein gelbes alkohollösliches Produkt. Dampft man jedoch unter Alkoholzusatz vollständig ab, so bleibt eine rote, unlösliche Modifikation.

Ausbeute: 18 g.

Eigenschaften: Gelbe bis dunkelrote kristallinische Masse, die, ohne zu schmelzen, sich oberhalb 290° zersetzt. Löslich in Natronlauge zu einer stark fluoreszierenden Flüssigkeit.

Vorgang:



Literatur: He. 176.

132. Formaldehyd solutus

$HCHO = 30{,}02$

Ausgangsstoffe: 300—500 ccm reiner Methylalkohol, Eiswasser.

Geräte: Rundkolben 500, 2 Kjeldahlkolben 300—500 oder andere langhalsige Kolben, Waschflasche, Verbrennungsrohr 30 cm, Vorstoß, Tropftrichter.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Die Darstellung beruht darauf, daß ein Luftstrom mit Methylalkohol beladen über eine glühende Kupferspirale und dann in 2 gekühlte Vorlagen geleitet wird, worin sich der methylalkoholhaltige Formaldehyd kondensiert. Man baue folgenden Apparat zusammen: Eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 als Blasenzähler wird mittels eines rechtwinklig gebogenen Rohres mit einem 500-ccm-Rundkolben verbunden. Das Rohr führt bis auf den Boden des Kolbens. In die zweite Bohrung des Korkens bringt man einen Tropftrichter zum Nachfüllen und in eine dritte einen schräg im Winkel von 25—30° aufwärts gerichteten Vorstoß. An diesen schließt sich ein etwa 30 cm langes, etwa 1 cm weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr) an. Im unteren Drittel dieses Rohres steckt eine 3 cm lange Kupferdrahtnetzspirale (wie zu Verbrennungen). Das obere Ende des Verbrennungsrohres wird mit zwei ganz in Eiswasser stehenden langhalsigen Kolben (Kjeldahlkolben) derart verbunden, daß die vom Verbrennungsrohr kommende Glasröhre bis fast auf den Boden des ersten Kolbens reicht und in gleicher Weise durch einen doppelt durchbohrten Kork mit einem zweiten Kolben in Verbindung steht, der im doppelt durchbohrten Korken noch ein rechtwinkliges mit der Saugpumpe verbundenes Rohr besitzt. Der den Tropftrichter tragende Kolben wird im Wasserbade auf 45—48° erhitzt und mit 200 ccm Methylalkohol gefüllt. Nun saugt man mit der Pumpe einen kräftigen Luftstrom durch den Alkohol, wärmt das Verbrennungsrohr an und erhitzt die Kupferspirale erst vorsichtig, dann kräftig mit einem Teklubrenner. Bei richtig bemessener Zufuhr von

Luft und Alkohol hält das Glühen der Spirale nach Entfernung der Flamme beliebig lange an. In den Vorlagen sammelt sich eine etwa 40%ige Lösung von HCHO in Methylalkohol. Die bisweilen auftretenden Explosionen sind harmlos.

Ausbeute: Etwa 75% vom Gewicht des verarbeiteten Methanols.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 293.

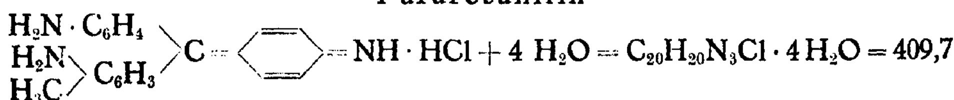
Vorgang: $2\,CH_3OH + O_2 = 2\,HCHO + 2\,H_2O$

Die Kupferspirale wirkt katalytisch.

Literatur: He. 76.

133. Fuchsin

Pararosanilin



$NH \cdot HCl + 4\,H_2O = C_{20}H_{20}N_3Cl \cdot 4\,H_2O = 409{,}7$

Ausgangsstoffe: 12 g Anilin (Präp. 54),
13 g o-Toluidin,
13 g p-Toluidin,
1—2 g Ferrochlorid,
25 g Nitrobenzol (Präp. 190),
10 g Kalziumkarbonat (Kreide),
200—300 g Natriumchlorid,
rauch. Salzsäure.

Geräte: Rundkolben 500, Ölbad, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 6 g Anilin, 6,5 g o-Toluidin und 6,5 g p-Toluidin werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und nach Zusatz von 16 ccm rauch. Salzsäure zur pulvrigen Trockene gebracht. Das zerriebene Gemisch kommt dann in einen Rundkolben (500 und wird nach Zusatz von 6 g Anilin, je 6,5 g o- und p-Toluidin, 1—2 g Ferrochlorid und 25 g Nitrobenzol 4—6 Std. im Ölbade auf 180—190° erhitzt. Hierbei destilliert durch den vorgelegten Kühler oder ein langes Kühlrohr das bei der Reaktion gebildete Wasser, Benzol, sowie Nitrobenzol, Anilin und Toluidin ab. Geht nichts mehr über, so unterbricht man das Erhitzen, läßt auf etwa 100° abkühlen und destilliert im Wasserdampfstrome das noch im Reaktionsprodukt vorhandene unveränderte Anilin, Toluidin und Nitrobenzol ab. Aus dem Rückstand wird das Fuchsin durch mehrmaliges Auskochen mit je 200 ccm Wasser herausgelöst, das Filtrat mit 10 g Kreide aufgekocht und wieder filtriert. Aus dem Filtrat fällt nach Zusatz von 200—300 g Kochsalz

und etwas verd. Salzsäure das Fuchsin aus. Es kann aus Wasser unter Zusatz von wenig Kochsalz und Salzsäure umkristallisiert werden.

Ausbeute: Wechselnd, etwa 7—10 g.

Eigenschaften: Grünschillernde Kristalle, löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe.

Vorgang: Oxydationswirkung des Nitrobenzols. Außer Fuchsin entsteht noch ein anderer Farbstoff, das Chrysanilin oder Phosphin sowie Induline und Diphenylamin.

Literatur: B. 1885, **18**, 1919.

134. Glycolum

Glykol, Äthylenglykol



$CH_2OH—CH_2OH = 62$

Ausgangsstoffe: 123 g Äthylenbromid (Präp. 29),
20 g Eisessig,
140 g geschmolzenes Kaliumazetat,
60 ccm Methylalkohol,
75 ccm absol. Äther,
Salzsäuregas (Präp. 189 i. anorg. T.).

Geräte: Rundkolben 500, 200, Sandbad, Hempelscher Aufsatz 10 cm, Fraktionierkolben 150—200.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung:

I. Glykoldiazetat

In einem mit Rückflußkühler verbundenen kurzhalsigen Rundkolben (500) wird eine Mischung von 63 g (1/3 Mol.) Äthylenbromid, 20 g Eisessig und 60 g frisch geschmolzenem, fein pulverisiertem Kaliumazetat auf einem Sandbade oder Drahtnetze über einer großen Flamme 2 Std. lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Man verbindet dann den Kolben durch ein kurzes Knierohr mit einem absteigenden Kühler und destilliert das Reaktionsprodukt direkt mit einer großen leuchtenden Flamme, welche man fortdauernd bewegt und gegen Ende der Destillation immer mehr entleuchtet, über. Das Destillat wird dann mit weiteren 60 g Äthylenbromid und 80 g Kaliumazetat versetzt, die Mischung wie oben auf einem Sandbade 2—3 Std. zum lebhaften Sieden erhitzt und erneut abdestilliert. Das Destillat unterwirft man unter Anwendung eines Hempelschen Aufsatzes von etwa 10 cm Länge einer fraktionierten Destillation, wobei man die folgenden Fraktionen gesondert aufsammelt: 1. bis 140°, 2. 140—175°, 3. 175° bis zum Ende. Die Fraktionen 2 und 3 werden

dann nochmals gesondert destilliert, wobei reines Glykoldiazetat zwischen 180—190° (Hauptteil bei 186°) übergeht.

Ausbeute: Rund 70 g.

Will man die Ausbeute noch verbessern, so erhitzt man die unter 180° übergehenden Anteile mit dem gleichen Gewicht Kaliumazetat nochmals 3 Std. und verfährt sonst wie oben. Die Ausbeute erhöht sich noch um weitere 15 g.

II. Glykol

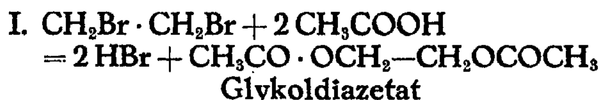
Um aus dem Diazetat das freie Glykol zu gewinnen, wird es durch Kochen mit einer absol. methylalkoholischen Lösung von HCl-Gas „umgeestert". Man stellt sich durch Einleiten von HCl (s. oben) in absol. Methylalkohol (mit gebranntem Kalk kochen!) unter Kühlung und Feuchtigkeitsabschluß eine etwa 3%ige Lösung her, indem man die Gewichtszunahme auf einer für 0,1 g empfindlichen Waage feststellt und ein etwaiges Zuviel an HCl durch Verdünnen mit Methylalkohol ausgleicht.

49 g Glykoldiazetat (1/3 Mol.) werden in einem Rundkolben (200) mit 60 ccm der methylalkoholischen Salzsäure 1/2 Std. lang am Rückflußkühler gekocht, dann destilliert man zuerst langsam am absteigenden Kühler Methylazetat und einen Teil des Methylalkohols ab, den Rest aber bei etwa 50° direkt im Vakuum, indem man die als Vorlage dienende Saugflasche mit der Pumpe verbindet. Um geringe Mengen unveränderten Esters von dem zurückbleibenden Glykol zu trennen, schüttelt man den Rückstand im Kolben dreimal mit je 25 ccm absol. Äther aus, in dem das Glykol fast unlöslich ist. Der anhaftende Äther wird hierauf auf dem siedenden Wasserbad entfernt und das heiß umgegossene Glykol aus einem kleinen Fraktionierkolben mit Luftkühler destilliert. Der Hauptteil geht bei 195° über.

Ausbeute: 17—18 g.

Eigenschaften: Farblose, dickliche Flüssigkeit, Geschmack süßlich. Kp. 197—198°. Erstarrungspunkt 17,4°, $D_{13} = 1{,}12$. Sie mischt sich mit H_2O und Weingeist, in Äther sehr schwer löslich.

Vorgang:



I. $CH_2Br \cdot CH_2Br + 2\,CH_3COOH$
$= 2\,HBr + CH_3CO \cdot OCH_2{-}CH_2OCOCH_3$
Glykoldiazetat



II. $CH_3 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot CH_3 + 2\,CH_3OH$ (bei Gegenwart
$= CH_2OH \cdot CH_2OH + 2\,CH_3COO\,CH_3$ von HCl)

Man könnte auch das Äthylenbromid direkt mit Alkalikarbonat zum Glykol verseifen; da die Reaktion aber sehr langsam geht,

schlägt man den Umweg über das Diazetat ein. Das Diazetat wird durch Methylalkohol bei Gegenwart von HCl „umgeestert", wobei Glykol frei wird.

Literatur: G. **1936**, 121; H. I, 1361.

135. Glyzerin-α-monochlorhydrin



$$CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2OH = 110{,}5$$

Ausgangsstoffe: 92 g wasserfreies Glyzerin,
1,84 g Bernsteinsäure,
Salzsäuregas (Präp. 189 anorg. Teil).

Geräte: Rundkolben 250 mit Rückflußkühler, am besten aufgeschliffen. Salzsäureentwicklungsapparat, Fraktionierkolben 200, Vakuumdestillationsvorrichtung, Chlorkalziumrohr.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Man verbindet den vorher tarierten Kolben mit einem Kugelkühler, der oben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt ein Gaseinleitungsrohr bis in die Flüssigkeitsschicht, durch die andere ein Chlorkalziumrohr. In den Kolben bringt man 92 g durch Erhitzen auf 170° entwässertes Glyzerin und löst darin unter gelindem Erwärmen 1,84 g gepulverte Bernsteinsäure auf. Die Lösung wird abgekühlt und ein langsamer Strom trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 36—40 g erreicht ist, was etwa 8 Std. dauert. Die Reaktionswärme genügt, um die Temp. auf 70—80° zu halten. Nötigenfalls erhitzt man zwischendurch einige Male. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen und wird dann im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 70—90 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. D_{20} 1,3215. $Kp_{10,5}$ 113,5°, Kp_{22} 129°.

Vorgang:



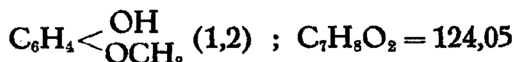
$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + HCl = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cl + H_2O$$

Durch den Zusatz einer geringen Menge Bernsteinsäure wird erreicht, daß sich nur das endständige, das α-Chlorhydrin bildet. β-Chlorhydrin entsteht nur zu etwa 1%. Man kann auch anstatt der Bernsteinsäure 5 g Eisessig nehmen, allerdings auf Kosten der Ausbeute.

Literatur: V. (1937), II. 40.

136. Guajacolum

Guajakol, Brenzkatechin-monomethyläther



$C_6H_4<^{OH}_{OCH_3}$ (1,2) ; $C_7H_8O_2 = 124{,}05$

Ausgangsstoffe: 30,5 g o-Anisidin,
70 g Schwefelsäure (50%ig),
17,5 g Natriumnitrit,
70 g Kupfersulfat,
200 ccm Benzol,
Eis, Kochsalz.

Geräte: Weit- und kurzhalsiger Rundkolben 1000, Filtrierstutzen 1000, mechanischer Rührer, Tropftrichter 100, Fraktionierkolben 150, 50, Wasserdampfdestillationsvorrichtung.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man löst in dem Filtrierstutzen das Anisidin in der Schwefelsäure und versetzt mit 200 g zerstoßenem Eis. Währenddem der Stutzen in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt wird, läßt man im Verlaufe einer Std. aus einem Tropftrichter eine Lösung von 17,5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zutropfen, wobei mit einem mechanischen Rührer gerührt wird. Die Temp. wird zwischen 0—5° gehalten. Der Endpunkt der Diazotierung wird mit Jodkalistärkepapier festgestellt. Inzwischen versieht man einen weithalsigen Literkolben mit einem dreifach durchbohrten Stopfen; durch das erste Loch geht ein Tropftrichter, durch das zweite wird ein Dampfzuleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens geführt, und durch das dritte Loch ein zweimal gebogenes Glasrohr, das mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. In dem Kolben löst man 70 g krist. Kupfersulfat in 70 ccm Wasser und erhitzt zum Sieden, dann leitet man Wasserdampf durch und läßt durch den Tropftrichter die Diazolösung so schnell wie der sich bildende Schaum es gestattet, einfließen. Man setzt die Wasserdampfdestillation so lange fort, bis das Destillat keinen wahrnehmbaren Guajakolgeruch mehr zeigt. Dann wird das Destillat mit festem Kochsalz gesättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, das Benzol abdestilliert und der ölige Rückstand zweimal fraktioniert, dann nochmals destilliert und die Fraktion zwischen 175 und 206° aufgefangen.

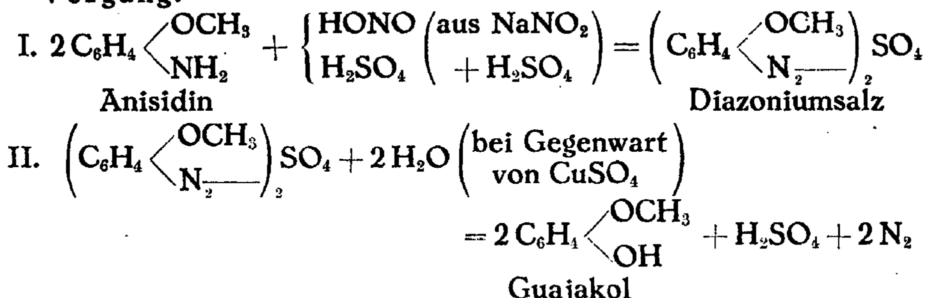
Ausbeute: 15—17 g.

Eigenschaften: Wenn vollkommen rein, große farblose prismatische Kristalle, F. 33°, Kp. 205°. Einmal geschmolzen bleibt es lange Zeit flüssig, auch kleine Verunreinigungen verhindern das Er-

starren. Leicht löslich in Weingeist und Äther, schwer löslich in H_2O. Mit NaOH bildet es ein leicht wasserlösliches Na-Salz.

Prüfung: Erg.-B. 5, S. 210.

Vorgang:



$$\text{I. } 2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{Bmatrix}HONO\\ H_2SO_4\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}\text{aus } NaNO_2\\ +H_2SO_4\end{pmatrix} = \left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown N_2\text{—}\end{matrix}\right)_2 SO_4$$

Anisidin — Diazoniumsalz

$$\text{II. } \left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown N_2\text{—}\end{matrix}\right)_2 SO_4 + 2\,H_2O \begin{pmatrix}\text{bei Gegenwart}\\ \text{von } CuSO_4\end{pmatrix} = 2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2SO_4 + 2\,N_2$$

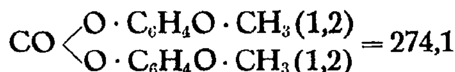
Guajakol

Literatur: F. 229; DRP. 95339, 167211; Schw. 205, 209.

Anschlußpräparate: Vanillin 228, Kalium sulfoguajacol. 158.

137. Guajacolum carbonicum

Guajakolkarbonat [Duotal (E. W.)][1]



$$CO\begin{matrix}\diagup O\cdot C_6H_4O\cdot CH_3(1,2)\\ \diagdown O\cdot C_6H_4O\cdot CH_3(1,2)\end{matrix} = 274{,}1$$

Ausgangsstoffe:

25 g Guajakol (Präp. 136),
202 ccm n-Natronlauge,
15 g Phosgen i. Toluollösung (etwa 60 ccm käufl. Lösung).

Geräte: Weithalsiger Rundkolben 250, Tropftrichter 100, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: In einem mit Gaszu- und -ableitungsrohr (letzteres zum Abzug) und Tropftrichter versehenen weithalsigen gewogenen Kolben (250) kühlt man eine Lösung von 25 g Guajakol in 101 ccm Natronlauge (1 Mol.) auf 0°. Dann leitet man Phosgen ein bis zur Gewichtszunahme von 10 g (1/2 Mol.). Dann werden durch den Tropftrichter nochmals 101 ccm (1 Mol.) n-Natronlauge zugesetzt und wieder 5 g Phosgen eingeleitet. Es bildet sich ein öliger Niederschlag, der bald kristallinisch erstarrt. Man läßt das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 36 Std. stehen. Die weißen Kristalle werden abgesaugt und erst mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und auf Fließpapier getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man seidige Nadeln. Das Phosgen bezieht man

[1] Siehe Fußnote S. 2.

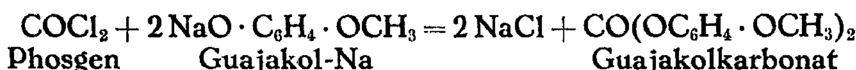
am besten in Form einer Toluollösung in Ampullen eingeschmolzen. Man kühlt die Ampulle ab, schneidet die Spitze ab, zieht einen Schlauch über das Ansatzrohr, verbindet mit dem Einleitungskolben und erwärmt die Ampulle im Wasserbade auf 30—90°, wobei das gelöste Phosgen abgegeben wird. Zur Gewinnung von 15 g Phosgen genügen etwa 60 ccm der Toluollösung.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Weißes, krist. Pulver, F. 86—88°, fast geruchlos, leicht löslich in Chloroform und heißem Weingeist, schwer löslich in kaltem Weingeist und Äther, unlöslich in H_2O. Es enthält 91,5% Guajakol.

Prüfung: DAB. 6, S. 324.

Vorgang:



$$COCl_2 + 2\,NaO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 = 2\,NaCl + CO(OC_6H_4 \cdot OCH_3)_2$$

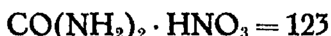
Phosgen Guajakol-Na Guajakolkarbonat

Bemerkung: In derselben Weise wird auch das Kreosotkarbonat hergestellt. Da dieses nicht kristallisiert, wird es durch Destillation im Vakuum gereinigt. $Kp_{5-8} = 210°$.

Literatur: F. 228; H. I, 1932; DAB. 6, S. 324.

138. Carbamidum nitricum

Harnstoffnitrat



$$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 = 123$$

Ausgangsstoffe: 50 g Harnstoff (Präp. 93),
220 g Salpetersäure (25%ig).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 220 g Salpetersäure werden zur Entfernung der salpetrigen Säure in einer Porzellanschale aufgekocht und wieder auf etwa 60° abgekühlt. Dann setzt man eine Lösung von 50 g Harnstoff in etwa 50 ccm Wasser zu und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch etwa 30 g Nitrat gewinnen.

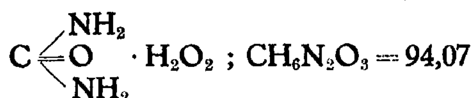
Ausbeute: 85—90 g.

Eigenschaften: Farblose, perlmutterglänzende Kristalle, löslich in 8 T. H_2O, in 10 T. Weingeist. Die Lösungen röten Lackmuspapier.

Vorgang: Einfache Salzbildung. Der Harnstoff reagiert hierbei als einsäurige Base.

Literatur: H. I, 806.

139. Harnstoff-Wasserstoffperoxyd



Ausgangsstoffe: 20 g Harnstoff (Präp. 93),
40 g Wasserstoffsuperoxyd (30%ig),
(Zitronensäure, wenig Alkohol).

Geräte: Becherglas 1000 und Porzellanschale 1000; Saugflasche, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Unter gutem Kühlen in einer Kältemischung werden in einem Becherglas von etwa 400 ccm 20 g feingepulverter Harnstoff unter stetem Rühren mit 40,0 g (theoretisch 38,0) Wasserstoffsuperoxyd (30%ig) in kleinen Portionen im Verlauf von etwa 45 Min. vermischt; der Kristallbrei bleibt noch etwa 15 Min. in der Kältemischung, wird dann möglichst schnell abgesaugt und auf der Nutsche zweimal mit je 5 ccm einer 1%igen alkohol. Zitronensäurelösung gewaschen. Die Kristalle werden zur Erhöhung der Haltbarkeit mit 1 ccm obiger Zitronensäurelösung verrieben und bei einer 30° nicht übersteigenden Temp. getrocknet.

Ausbeute: 23—25 g = etwa 75% der Theorie.

Prüfung: Bestimmung des H_2O_2-Gehaltes erfolgt nach der beim H_2O_2 angegebenen Methode des DAB. Gefunden wird meistens ein Gehalt von 28—30%, gegenüber einem berechneten von 36,17%. Das Präparat enthält also noch etwas Harnstoff.

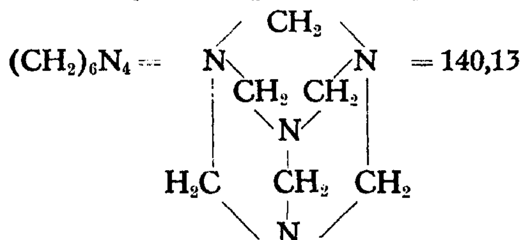
Vorgang: Addition von H_2O_2 an Harnstoff.

Bemerkungen: Die gewerbsmäßige Herstellung von Harnstoff-H_2O_2-Präparaten unterliegt zum Teil dem Patentschutz!

Literatur: H. I. 1500.

140. Hexamethylentetramin

[Urotropin (E. W.)][1]



Ausgangsstoffe: 100 ccm Formaldehydlösung (40%ig),
200 ccm Ammoniakflüssigkeit (10%ig).

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: In einen Kolben (500) fügt man zu 100 ccm Formaldehydlösung unter guter Kühlung unter der Wasserleitung in kleinen Anteilen 200 ccm Ammoniak (10%ig) zu und läßt dann den Kolben einige Std. stehen. Nach dieser Zeit muß noch ein deutlicher Ammoniakgeruch zu merken sein, andernfalls fügt man noch etwas Ammoniak zu. Nun wird die klare, nötigenfalls filtrierte Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bei mäßiger Temp. eingedampft, bis sich zahlreiche Kristalle ausscheiden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und die Kristalle auf Ton abgepreßt. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis fast zur Trockne gewinnt man noch eine zweite Kristallisation. Die gesammelte Ausbeute wird alsdann aus möglichst wenig heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle kristallisiert.
Ausbeute: 20—24 g.
Eigenschaften: Farbloses, krist. Pulver von anfangs süßem, später bitterlichem Geschmack. Beim Erhitzen ohne zu schmelzen flüchtig. Löslich in etwa 1,5 T. H_2O und in 10 T. Weingeist. Wäßrige Lösung bläut Lackmus sehr schwach, wird durch Phenolphthaleïn aber nicht gerötet.
Prüfung: DAB. 6, S. 336.
Vorgang: $6\,HCHO + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$
(Konstitutionsformel siehe oben.)
Literatur: Altes Manuale.

141. Hydrargyrum aceticum oxydatum

Merkuriazetat, Quecksilberoxydazetat



$Hg(CH_3COO)_2 = 318{,}6$

Ausgangsstoffe: 50 g Quecksilberchlorid,
150 g Natronlauge (15%ig),
100 g Essigsäure (30%ig).
Geräte: Filtrierstutzen 2000, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche.
Dauer: 2 Tage (1/4).
Ausführung: 50 g Quecksilberchlorid werden in etwa 1 l warmem Wasser gelöst und die auf etwa 30° abgekühlte Lösung allmählich in eine in einem 2-l-Filtrierstutzen befindliche Mischung von 150 g Natronlauge (15%ig, Liq. Natr. caust. DAB. 6) und 250 ccm Wasser gegossen. Das Gemisch wird vor Licht geschützt etwa 1 Std. stehengelassen, der Niederschlag abdekantiert, mehrmals mit 30° warmem Wasser zunächst durch Dekantieren und dann weiterhin auf der

Nutsche ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Silbernitrat höchstens noch opalisierend getrübt wird. Das noch feuchte Quecksilberoxyd wird in einem Erlenmeyerkolben warm in 100 g verd. Essigsäure (30%ig) (Acid. acetic. dilut. DAB. 6) gelöst, nötigenfalls filtriert und in einer bedeckten Porzellanschale an einem warmen Ort zur Kristallisation beiseitegestellt. Nach dem Absaugen der über Nacht ausgeschiedenen Kristalle kann man durch Eindampfen der Mutterlauge noch eine weitere Kristallisation erhalten.

Ausbeute: 45—55 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, tafelförmige Kristalle von metallischem Geschmack. Löslich in 4 T. H_2O, in Äther und in Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. An der Luft geben die Kristalle allmählich etwas Essigsäure ab, wobei sie sich oberflächlich infolge Bildung basischer Salze gelblich färben.

Prüfung: Das Salz muß sich beim Erhitzen auf einem Porzellandeckel vollständig verflüchtigen. Die wäßrige Lösung muß durch NaOH rotgelb, durch NH_3 reinweiß gefällt werden. Durch HCl darf die wäßrige Lösung nicht verändert werden (Merkuroazetat).

Vorgang: I. $HgCl_2 + 2\,NaOH = HgO + NaCl + H_2O$

II. $HgO + 2\,CH_3COOH = (CH_3COO)_2Hg + H_2O$

Literatur: H. I, 1450; Realenzyklopädie d. Pharm. VI, 460.

142. Hydrargyrum aceticum oxydulatum

Merkuroazetat, Quecksilberoxydulazetat

$(CH_3COO)_2Hg_2 = 518$

Ausgangsstoffe: 50 g Merkuronitrat,
75 g Natriumazetat,
50 ccm Alkohol.

Geräte: Glasstöpselflasche 1000, Saugflasche 500—1000, kleine Nutsche, Porzellanmörser.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 50 g Merkuronitrat werden in einem Porzellanmörser fein zerrieben und mit 10 ccm Salpetersäure (25%ig) und unter Vermeidung von Wärme in einer 1-l-Stöpselflasche durch allmählichen Zusatz von 500 ccm Wasser durch längeres Schütteln in Lösung gebracht. Diese nötigenfalls filtrierte Lösung versetzt man mit einer Auflösung von 75 g Natriumazetat in 125 ccm Wasser, saugt den Niederschlag, nach 24stünd. Stehen im Dunkeln, ab, wäscht auf der Nutsche zunächst mehrmals mit je 30 ccm kaltem Wasser,

dann zweimal mit je 25 ccm Alkohol und trocknet im Dunkeln auf Filtrierpapier.

Ausbeute: 42—45 g.

Eigenschaften: Weiße, zarte seiden- oder silberglänzende Kristallschuppen, die sich am Lichte, besonders in feuchtem Zustande und beim Erwärmen grau färben. Löslich in etwa 300 T. kaltem Wasser, nicht in Alkohol oder Äther, leicht löslich in verd. Essigsäure.

Prüfung: 1 g des Salzes wird mit 1 g Kochsalz und 20 ccm H_2O verrieben, die Lösung durch ein doppeltes, genäßtes Filter filtriert und das Filtrat mit der gleichen Menge gesättigtem H_2S-Wasser versetzt. Es darf höchstens eine braune Trübung, aber kein schwarzer Niederschlag entstehen (Merkurisalz).

Vorgang:



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,CH_3COONa = 2\,NaNO_3 + (CH_3COO)_2Hg_2$$

Literatur: B. II, 109; H. I, 1449.

143. Hydrargyrum lacticum

Quecksilberlaktat, milchsaures Quecksilber



$$(CH_3CHOH \cdot COO)_2Hg = 378{,}6$$

Ausgangsstoffe: 35 g Quecksilberchlorid,
100 g Natronlauge (15%ig),
25 g Milchsäure (90%ig, DAB.).

Geräte: Becherglas oder Filtrierstutzen 1000, mittlere Saugflasche und Nutsche, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: Das Quecksilberchlorid wird in 700 ccm Wasser gelöst und mit der noch mit etwa 200 ccm Wasser verd. Natronlauge gefällt. Das Quecksilberoxyd wird durch Dekantieren getrennt, abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Inzwischen hat man die Milchsäure mit 250 ccm Wasser zur Zerlegung der Laktylmilchsäure 1½ Std. auf dem Wasserbade erhitzt. In die erkaltete Lösung trägt man nun das feuchte, frisch gefällte Quecksilberoxyd ein und rührt bis zur Lösung. Die Flüssigkeit wird filtriert und entweder im Vakuum bei einer Temp. von 30 bis höchstens 40° der größte Teil des Wassers abdestilliert und im Schwefelsäureexsikkator zur Kristallisation beiseite gestellt; oder es wird die gesamte Lösung in einen großen, mit konz. Schwefelsäure beschickten Exsikkator gebracht und die Kristallisation abgewartet. Im letzten Falle muß die Schwefelsäure mehrmals erneuert werden. Die Kristalle werden abgesaugt und zwischen Filtrierpapier abgepreßt.

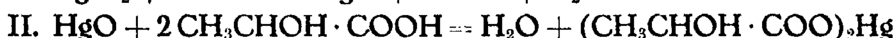
Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Weißes, kristallines Pulver, in H_2O löslich. Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Merkurolaktat.

Vorgang:



I. $HgCl_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaCl + H_2O$



II. $HgO + 2\,CH_3CHOH \cdot COOH = H_2O + (CH_3CHOH \cdot COO)_2Hg$

Literatur: H. I, 1465.

144. Hydrargyrum oleinicum

Ölsaures Quecksilber, Merkurioleat



$[CH_3(CH_2)_7 \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot COO]_2Hg = 763{,}0$

Ausgangsstoffe: 28 g Ölsäure (Präp. 15, Band III),
11,5 g Quecksilberoxyd,
etwa 200 ccm 0,5 n alkoholische Kalilauge,
etwa 7,0 ccm Eisessig,
150 ccm Alkohol (96%ig, vergällt).

Geräte: Rundkolben 400—500, mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 28 g Ölsäure (Kahlbaum) werden nach Zusatz von 2 Tr. Phenolphthaleïnlösung genau mit 0,5 n alkohol. Kalilauge neutralisiert, wozu theoretisch 200 ccm notwendig sind, und die Lösung am Steigrohr auf dem Drahtnetze 1½ Std. bei kleiner Flamme im Sieden erhalten. Inzwischen löst man in der Kälte 11,5 g Quecksilberoxyd in möglichst wenig 10%iger Essigsäure (etwa 70 g) und gibt die Lösung unter Umrühren zu der kalten Ölseifenlösung. Das Merkurioleat scheidet sich amorph aus. Es wird durch Abgießen getrennt und zweimal mit je 50 ccm 96%igem Alkohol durch Dekantieren gewaschen, abgesaugt, nochmals mit 50 ccm Alkohol gewaschen und bei niedriger Temp. auf Ton oder zwischen Filtrierpapier im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 34—36 g.

Eigenschaften: Farbloses oder gelbliches Pulver mit 26% Hg. Unlöslich in H_2O und Alkohol.

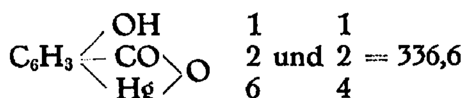
Vorgang: Einfache Umsetzung.

Bemerkung: In gleicher Weise können auch aus Natriumstearat bzw. Kaliumpalmitat die entsprechenden Verbindungen erhalten werden.

Literatur: Ap. Ztg. 1929, Nr. 11.

145. Hydrargyrum salicylicum

Anhydro-Hydroxymerkurisalizylsäure



$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH \\ CO \\ Hg\end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix}\\ \rangle O\end{matrix} \quad \begin{matrix}1 & & 1 \\ 2 & \text{und} & 2 \\ 6 & & 4\end{matrix} = 336{,}6$$

Ausgangsstoffe: 27 g Quecksilberchlorid,
80 g Natronlauge (15%ig),
15 g Salizylsäure (Präp. 19),
etwas verd. Weingeist.

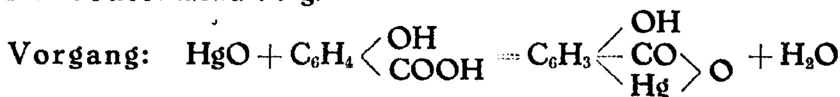
Geräte: Becherglas oder Filtrierstutzen 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst das Quecksilberchlorid in etwa 500 ccm Wasser und gießt diese auf 30° abgekühlte Lösung unter Umrühren in eine Mischung von 80 g Natronlauge (15%ig) und 125 ccm Wasser. Die Mischung läßt man unter häufigem Umrühren vor Licht geschützt etwa 1 Std. lang stehen, trennt und wäscht zunächst durch Dekantieren mit 30° warmem Wasser, dann weiter nach dem Absaugen auf der Nutsche, bis das Waschwasser durch Silbernitrat höchstens noch opalisierend getrübt wird.

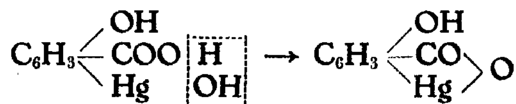
Das Quecksilberoxyd wird noch feucht mit etwa 250 ccm Wasser in eine Porzellanschale gebracht, dann fügt man 15 g Salizylsäure hinzu und erwärmt unter Ersatz des verdampfenden Wassers unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade, bis die ganze Masse weiß geworden ist. Sollte sich eine Probe hiervon noch nicht vollständig in Natronlauge lösen, so ist zur Mischung noch etwas Salizylsäure (etwa 1 g) zuzufügen und noch weiter zu erwärmen. Schließlich wird abgesaugt, zuerst mit heißem Wasser, dann mit verd. Weingeist (70%ig) gewaschen und auf Ton getrocknet, zum Schluß kurze Zeit bei 100°.

Ausbeute: Etwa 30 g.



Vorgang: $$HgO + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH \\ COOH\end{matrix}\right. = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH \\ CO \\ Hg\end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix}\\ \rangle O\end{matrix} + H_2O$$

Bemerkungen: Es liegt keine normale Salzbildung vor, sondern es tritt das Hg mit einer Valenz in den aromatischen Kern ein. Die Hydroxymerkurisalizylsäure, deren Anhydrid unser Arzneipräparat ist, würde demnach folgende Konstitution haben:



$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH \\ COO \\ Hg\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\ \boxed{H} \\ \boxed{OH}\end{matrix} \rightarrow C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH \\ CO \\ Hg\end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix}\\ \rangle O\end{matrix}$$

Durch H_2O-Austritt bildet sich dann der unrichtigerweise Hydrargyrum salicylicum genannte Körper. Es ist aber gar nicht einmal wahrscheinlich, daß die innere Salzbildung innerhalb eines Moleküls erfolgt, wahrscheinlich sind mehrere Moleküle zu einem Salz zusammengetreten. Jede Spur Eisen ist bei der Darstellung peinlichst fernzuhalten, da die Salizylsäure damit bekanntlich eine Blauviolettfärbung gibt!

Eigenschaften: Weißes bis hellrosa gefärbtes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in H_2O und in Weingeist fast unlöslich ist. Es löst sich klar in NaOH- und in Na_2CO_3-Lösung bei 20° und beim Erwärmen in gesättigter NaCl-Lösung.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: Siehe DAB. 6, S. 350.

Literatur: Altes Manuale, H. I, 1477; Schw. 47. Über eine Darstellung aus Merkurisulfat und Salizylsäure oder Natriumsalizylat siehe Arch. d. Ph. 1927, **265**, 327; 1928, **266**, 504.

146. Hydrazobenzol



$C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_5 = 184{,}12$

Ausgangsstoffe: 40 g = 33,5 ccm Nitrobenzol (Präp. 190),
11 g Natriumhydroxyd,
etwa 70—80 g Zinkstaub,
etwa 700 ccm Alkohol (vergällt).

Geräte: Rundkolben 1000, Saugflasche 500, mittlere Nutsche, Becherglas 600.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Ein Rundkolben (1000) wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen Bohrungen zwei kurze Stücke möglichst weiter Glasrohre gehen. Das eine Rohr wird mit einem Korkstopfen verschlossen und dient zum Einbringen des Zinkstaubs (mittels Tablettenröhrchen), während das andere durch einen 10 cm langen weiten Gummischlauch mit dem unteren Ende eines schräg eingespannten Liebigkühlers verbunden wird, so daß der Kolben ohne Mühe kräftig geschüttelt werden kann.

In dem Kolben werden 11 g Ätznatron in 50 ccm Wasser gelöst und die noch warme Lauge mit 100 ccm Alkohol und 40 g Nitrobenzol gemischt. Dann setzt man unter kräftigem Umschütteln etwa 6 g Zinkstaub zu, läßt die erste heftige Reaktion, stets weiter schüttelnd, zu Ende gehen und erhält durch dauernde Zugabe von Zinkstaub durch den Rohrstutzen das Reaktionsgemisch im Sieden. Man achte darauf, daß die Umsetzung nicht allzu stürmisch wird, ver-

meide es aber, ihren Verlauf durch Kühlung zu unterbrechen. Der Kolbeninhalt färbt sich zuerst rot (Azobenzol), wird aber gegen Ende schließlich lichtgelb. Man braucht etwa 68—80 g Zinkstaub (75%ig). Sollte die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kommen, so erhitzt man einige Zeit auf dem Wasserbade. Notwendig ist fortwährendes Schütteln des Kolbens, damit der schwere Zinkstaub mit der organischen Substanz in stete Berührung kommt. Zu der zu Ende reduzierten und auf dem Wasserbade erhitzten Mischung gibt man 450 ccm vergällten Alkohol, der in der Siedehitze das ausgeschiedene Hydrazobenzol löst. Der ganze Kolbeninhalt wird siedend heiß auf einer Nutsche abgesaugt (Flammen aus der Nähe entfernen!), Kolben und Filter sofort mit 50 ccm heißem Alkohol nachgespült und das Filtrat zur Kristallisation beiseitegestellt (Eisschrank oder kühlen durch Kältemischung!). Nach 1 Std. wird scharf abgesaugt und die fast farblosen Kristalle einige Male mit 50%igem Alkohol, dem man einige Kubikzentimeter wäßrige schweflige Säure zufügt, nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von heißem Wasser eine weitere Menge. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus nicht zu viel heißem Alkohol erhält man bei raschem Arbeiten das Hydrazobenzol fast völlig farblos und rein. Trocknen im Vakuum. Da leicht eine Oxydation erfolgt, wird es in zugeschmolzenen Röhren aufgehoben.

Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 125—130° unter Gelbfärbung.

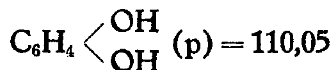
Vorgang: $2\,C_6H_5NO_2 + 5\,H_2 = C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 + 4\,H_2O$

Literatur: G. 1936, 186 (abgeändert nach Chem. Zentralbl. 1935, I, 3922).

Anschlußpräparat: Benzidin 69.

147. Hydrochinon

p-Dioxybenzol



$C_6H_4 \langle {}^{OH}_{OH}$ (p) = 110,05

Ausgangsstoffe:

10 g Chinon (Präp. 104),
200 g Bisulfitlauge (40%ig),
etwa 250 ccm Äther bzw. bei Anwendung der 2. Methode die Materialien des Präp. Nr. 104.

Geräte: Scheidetrichter 500, Saugflasche 250, kleine Nutsche bzw. die Geräte des Präp. 104.

Dauer: 1 bzw. 2 Tage.

Ausführung:

1. Methode

Man löst 10 g Chinon in 200 ccm käuflicher 40%iger Bisulfitlösung unter ganz gelindem Erwärmen auf, äthert nach dem Erkalten fünfmal mit je 100 ccm Äther aus, indem man diesen zwischendurch jedesmal abdestilliert und wieder zum Ausschütteln benutzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Hydrochinon als schwach gefärbte Kristallmasse, die man aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 8—9 g.

2. Methode

Man stellt nach der beim Präp. 104 angegebenen Vorschrift aus Anilin das Chinon her, äthert dieses aber nicht aus, sondern leitet in die Flüssigkeit so lange gasförmige schweflige Säure (Präp. 181 i. anorg. Teil) ein, bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht, und läßt 1—2 Std. stehen. Sollte der Geruch nach SO_2 verschwinden, so muß man nochmals einleiten und wiederum einige Zeit stehen lassen. Dann schüttelt man wie bei der 1. Methode mehrmals mit Äther aus und reinigt.

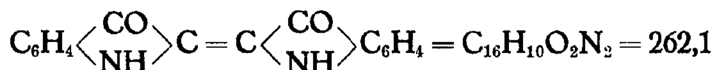
Ausbeute: Aus 25 g Anilin 16—20 g.

Eigenschaften: Farblose hexagonale Prismen. F. 169°. Löslich in 17 T. H_2O von 15°, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol.

Vorgang: $C_6H_4O_2 + SO_2 + 2\,H_2O = C_6H_4(OH)_2 + H_2SO_4$

Literatur: He. 91; V. 1937, II, 436.

148. Indigo



$$C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C = C\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C_6H_4 = C_{16}H_{10}O_2N_2 = 262{,}1$$

Ausgangsstoffe: 13,7 g Anthranilsäure,
9,5 g Monochloressigsäure (Präp. 8),
60,0 g Kaliumhydroxyd,
12,0 g 33%ige Natronlauge,
20 ccm 20%ige Natronlauge,
Natriumhydrosulfit.

Geräte: Silber- oder Nickeltiegel, Flasche 3000, Saugflasche 1000, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung:

I. Phenylglyzinkarbonsäure

Die Anthranilsäure wird mit 8 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und dann mit 12 g 33%iger Natronlauge neutralisiert. Nun fügt man eine Lösung von 9,5 g Chloressigsäure in 20 ccm 20%iger Natronlauge hinzu. Die Mischung läßt man einen Tag lang in einem größeren Wasserbad bei 40—50° stehen, wobei sich allmählich das saure Salz der Phenylglyzinsäure ausscheidet. Es wird abgesaugt und auf Ton gestrichen.

Ausbeute: Etwa 22 g.

II. Indigo

20 g des obigen Salzes werden mit 60 g Ätzkali und 20 ccm Wasser in einem Silber-, eventuell auch Kupfer- oder Nickeltiegel unter Umrühren geschmolzen. Die anfangs breiige Masse wird leicht flüssig und beginnt sich bei etwa 200° gelb zu färben. Man erhitzt vorsichtig weiter, bis die Farbstärke nicht mehr zunimmt. Dann wird die Schmelze in ungefähr 3 l Wasser eingegossen (Vorsicht!). Durch die erhaltene blaue Flüssigkeit leitet man 2 Std. lang Luft, wobei sich der Indigo ausscheidet. Er wird abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 4,5—5 g.

III. Indigodisulfosäure, Indigokarmin

1 g Indigo wird in einem Reagenzglase mit 2 g konz. Schwefelsäure mit einem Glasstabe angerührt und unter Weiterrühren langsam auf 120—130° erhitzt. Die leichtflüssig gewordene Masse wird etwas dicker, wobei die Temp. um 10—15° ansteigt. Nach 1 Std. wird die Schmelze in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumazetatlösung versetzt. Das Natriumsalz der Indigodisulfosäure fällt in mikroskopischen Nadeln aus und wird nach einigen Std. abgesaugt. Es dient in wäßriger Lösung im Indigoprisma beim Kaliumnachweis.

Ausbeute: Etwa 1,4 g.

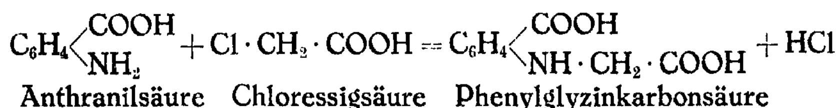
IV. Indigoküpe, Indigoweiß

Man mache folgenden Versuch. Etwas Indigo wird in wenig Alkohol aufgeschlemmt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer konz. Lösung von Natriumhydrosulfit versetzt. Hierbei entfärbt sich der Indigo rasch und geht in Indigoweiß über. Wenn man schnell unter Luftabschluß absaugt, erhält man den Körper fast farblos. Er löst sich in Alkalien unter Küpenbildung. Tränkt man mit dieser wenig gefärbten Küpe ein Stückchen Verbandsmull und

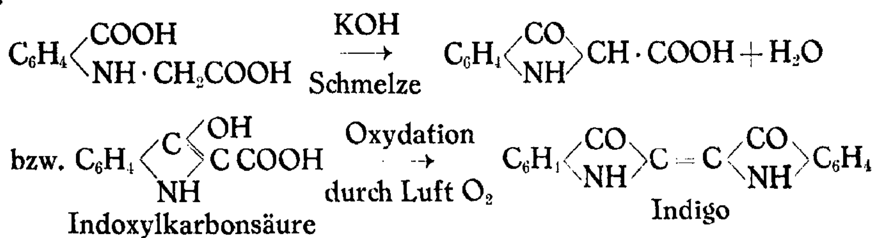
läßt einige Zeit an der Luft liegen, so färbt sich der Stoff zusehends blau durch Oxydation des Indigweiß zu Indigo.

Vorgänge:

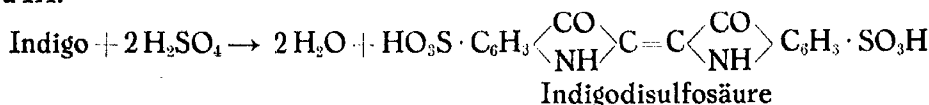
Zu I.



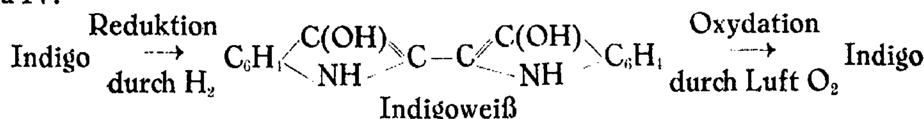
Zu II.



Zu III.



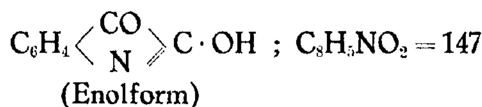
Zu IV.



Literatur: Friedl. **6**, 539; **3**, 281; **8**, 440.

Anschlußpräparat: Isatin 149.

149. Isatin



Ausgangsstoffe: 25 g Indigo (Präp. 148).
21 g konz. Salpetersäure (1,35),
Salzsäure (25%ig).

Geräte: Rund- oder Stehkolben 1000, Koliertuch, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

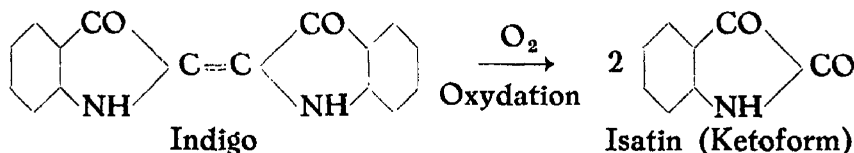
Ausführung: 25 g fein gepulverter und gesiebter Indigo werden in einer Reibschale allmählich mit 50 ccm siedendem Wasser zu einem dünnen Brei fein verrieben und mit weiteren 12,5 ccm sieden-

dem Wasser in einen Literkolben gespült. Man kocht kurz auf und fügt in kleineren Portionen 21 g konz. Salpetersäure (D = 1,35 etwa 55,8%) hinzu. Nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man um, läßt die Reaktion abklingen und erwärmt dann gelinde. Ist die ganze Menge Säure eingetragen, was etwa 20 Min. dauern soll, so läßt man noch 2 Min. kochen und fügt dann 500 ccm siedendes Wasser zu, um das gebildete Isatin aus dem harzig-körnigen Rückstand vollkommen auszuziehen. Die Flüssigkeit wird dann durch ein angefeuchtetes Koliertuch filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich anfangs öliges, aber nach einiger Zeit erstarrendes Isatin aus. Durch Einengen des Filtrates gewinnt man eine weitere Menge, im ganzen etwa 10—12 g. Zur Reinigung löst man dieses Rohprodukt in kalter verd. Kalilauge und versetzt die Lösung so lange vorsichtig mit Salzsäure (25%ig), solange noch ein brauner oder schwarzer Niederschlag entsteht. Hat eine abfiltrierte Probe eine rein gelbe Farbe angenommen, und ist der Niederschlag, der auf weiteren Salzsäurezusatz entsteht, rein hochrot, so filtriert man die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und fällt sie mit Salzsäure vollständig. Nach kurzem Waschen ist das so erhaltene Isatin rein. Es kann aus verd. Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 5—6 g.

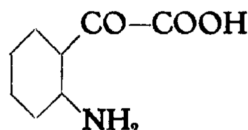
Eigenschaften: Rote monokline Prismen. F. 200—201°. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem H_2O, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Äther. In kalter Kalilauge löst es sich zu violettem Isatinkalium; beim Erwärmen der Lösung geht dieses unter H_2O-Aufnahme in isatinsaures Kalium über, das beim Erkalten in hellgelben Kristallen ausfällt.

Vorgang:



Indigo Isatin (Ketoform)

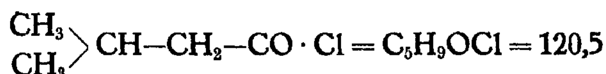
Isatin ist das innere Anhydrid (Laktam) der Isatinsäure:



Literatur: V. 1937, II, 760; E. II, 507.

Anschlußpräparat: Atophan 16.

150. Isovalerylchlorid



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH{-}CH_2{-}CO \cdot Cl = C_5H_9OCl = 120{,}5$$

Ausgangsstoffe: 45 g Isovaleriansäure (Präp. 14),
80 g Thionylchlorid (Präp. 182 i. anorg. T.).

Geräte: Rundkolben 250, Kugelkühler, Fraktionierkolben 100.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Ein Gemisch von 45 g iso-Valeriansäure und 80 g Thionylchlorid werden unter dem Abzuge so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, als noch HCl- und SO_2-Dämpfe entweichen (1—2 Std.). Das Reaktionsgemisch wird dann fraktioniert. Das zuerst übergehende Thionylchlorid (Kp. 82°) kann wieder zur Säurechloridherstellung verwendet werden. Zwischen 110 und 120° geht das Valerylchlorid über, das bei nochmaliger Fraktionierung zwischen 112—115° überdestilliert.

Ausbeute: 50 g.

Eigenschaften: Hellgelbe Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp. 112—115°.

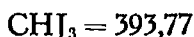
Vorgang: $R \cdot COOH + SOCl_2 = R \cdot CO \cdot Cl + HCl + SO_2$

Literatur: Fourneau 258.

Anschlußpräparate: α-Bromisovalerylchlorid 85.
Bromural 86.

151. Jodoformium

Jodoform



$CHJ_3 = 393{,}77$

Ausgangsstoffe: 20 g resublimiertes Jod,
40 g krist. Soda,
20 g Alkohol (90%ig).

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Die Soda wird in 200 ccm Wasser gelöst, dann der Alkohol zugefügt und die Mischung auf etwa 60—70° erwärmt. Man hält die Temp. in dieser Höhe und trägt unter Umrühren in kleinen Anteilen das feingepulverte Jod ein, indem man vor erneutem Zusatz die Entfärbung des Jods abwartet. Dann stellt man über Nacht an einen kühlen Ort, filtriert das ausgeschiedene Jodoform ab, wäscht mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nur noch

schwach getrübt wird und trocknet das Jodoform im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. zwischen Filtrierpapier. F. etwa 120°. Die Mutterlauge enthält etwa 10 g Natriumjodid und kann darauf nach dem Eindampfen verarbeitet werden (Präp. 20 i. anorgan. Teil). Auch kann man durch Einleiten von Chlor daraus noch erhebliche Mengen (bis 50% des angewandten Jods) Jodoform gewinnen.

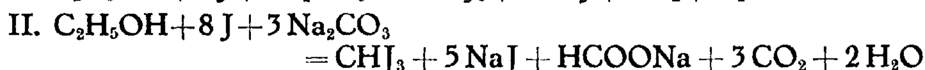
Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 358.

Vorgang:



I. $C_2H_5OH + 8\,J + Na_2CO_3 = 2\,CHJ_3 + 2\,NaJ + CO_2 + H_2O$ oder



II. $C_2H_5OH + 8\,J + 3\,Na_2CO_3$

$$= CHJ_3 + 5\,NaJ + HCOONa + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Welche Reaktion verläuft, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Die Reaktion dient auch zum Nachweis von Alkohol, da sie sehr empfindlich ist.

Literatur: H. I, 1547.

152. Kalium aceticum

Kaliumazetat



$CH_3COOK = 98$

Ausgangsstoffe: 60 g Eisessig (96—100%ig),
etwa 100 g Kaliumbikarbonat.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man verdünnt die Essigsäure mit 60 ccm Wasser und neutralisiert sie in einer Porzellanschale mit dem Kaliumbikarbonat. Die Lösung wird, wenn nötig, filtriert und auf dem Sandbade zunächst gelinde, dann stärker erhitzt und schließlich zur Trockne eingedampft. Da eine konz. Kaliumazetatlösung beim Abdampfen lebhaft spritzt, muß gegen Ende mit einem Porzellanspatel gut gerührt werden. Das schließlich erhaltene staubtrockene, krümelige Pulver wird sofort in ein vorgewärmtes Glas gefüllt und gut verschlossen aufgehoben. Ein Überhitzen des Salzes ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt.

Ausbeute: Etwa 95 g.

Eigenschaften: Weiße, etwas glänzende Salzmasse, die an der Luft Feuchtigkeit aufnimmt. Löslich in 0,4 T. H_2O oder 1,5 T. Weingeist.

Prüfung: Erg.-B., S. 247.

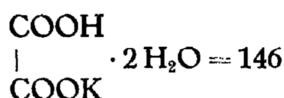


Vorgang: $CH_3COOH + KHCO_3 = CH_3COOK + H_2O + CO_2$

Literatur: H. I, 106.

153. Kalium bioxalicum

Kaliumbioxalat, saures Kaliumoxalat


$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOK \end{array} \cdot 2\,H_2O = 146$$

Ausgangsstoffe: 25,2 g Oxalsäure,
20 g Kaliumbikarbonat.

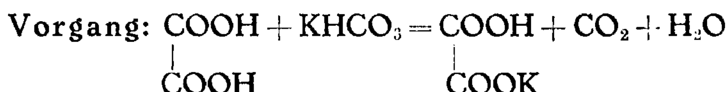
Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die heiße Lösung der Oxalsäure in 400 ccm Wasser wird nach und nach mit dem Kaliumbikarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Salz wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft bei höchstens 30° getrocknet. Die Mutterlauge wird zur weiteren Kristallisation eingedampft.

Ausbeute: 25—27 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, luftbeständig, löslich in 38 T. H_2O. Lösung rötet Lackmus stark. Sie gibt mit Weinsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat, mit Kalziumchlorid einen weißen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Kalziumoxalat.

Vorgang:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + KHCO_3 = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOK \end{array} + CO_2 + H_2O$$

Literatur: H. I, 186.

154. Kalium citricum

Kaliumzitrat


$$C_3H_4(OH)(COOK)_3 \cdot H_2O = 324$$

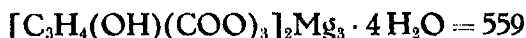
155. Lithium citricum

Lithiumzitrat


$$C_3H_4(OH)(COOLi)_3 \cdot 4\,H_2O = 282$$

156. Magnesium citricum

Magnesiumzitrat


$$[C_3H_4(OH)(COO)_3]_2Mg_3 \cdot 4\,H_2O = 559$$

Magn. citr. mit 14 H_2O s. Präp. 168

157. Natrium citricum

Natriumzitrat



$2\,[C_3H_4(OH)(COONa)_3] \cdot 11\,H_2O = 714$

Ausgangsstoffe: 21 g Zitronensäure (1/10 Mol.),
etwa 30 g Kaliumbikarbonat (3/10 Mol., theoret. 30 g),
bzw. etwa 22 g Lithiumkarbonat (theoret. 22,2 g),
bzw. etwa 13—15 g Magnesiumkarbonat (bas.),
bzw. etwa 43 g krist. Natriumkarbonat (theoret. 42,9 g),
eventuell verd. Alkohol.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

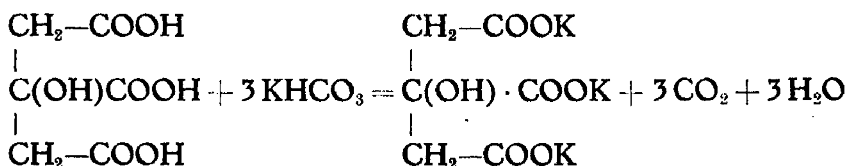
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die Zitronensäure wird in 50 ccm Wasser gelöst und mit der betreffenden Base vorsichtig neutralisiert. Die Lösung wird filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Die Magnesiumlösung wird nach pharmazeutischen Vorschriftsbüchern meistens zur Trockne verdampft und der Rückstand zerrieben, kann aber auch mit 125 ccm Alkohol gefällt werden, wobei das zunächst schmierige Zitrat beim Reiben fest wird. Da die Salze sehr leicht in Wasser löslich sind, ist weitgehend einzudampfen, ja wenn man auf den richtigen Kristallwassergehalt keinen besonderen Wert legt, sogar bis zur Trockne. Das Kaliumzitrat kann dann aus verd. Alkohol umkristallisiert werden. Die Salze sind zwischen Filtrierpapier oder auf Ton schnell zu trocknen. Das Lithiumsalz ist an der Luft zerfließlich.

Ausbeute:	Kal. citr.	theoretisch	32,4 g
	Lith. citr.	„	28,2 g
	Magn. citr.	„ etwa	35,0 g
	Natr. citr.	„	35,7 g

Die praktische Ausbeute hängt von der Aufarbeitung der Mutterlauge ab und ist meistens um einige Gramm niedriger.

Vorgang: Z. B.:



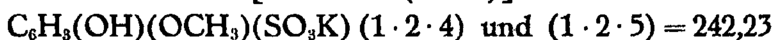
$$\begin{array}{l} CH_2{-}COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{array} + 3\,KHCO_3 = \begin{array}{l} CH_2{-}COOK \\ | \\ C(OH) \cdot COOK \\ | \\ CH_2{-}COOK \end{array} + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Eigenschaften: Farblose Salze. Löslichkeit in H_2O:
Kal. citr.: Sehr leicht löslich, auch in Weingeist löslich.
Lith. citr.: Sehr leicht löslich, zerfließlich, auch in Weingeist löslich.
Magn. citr.: 1 : 2.
Natr. citr.: 1 : 1,1.

Literatur: H. I, 145, 146; II, 95, 110; B. II, 230.

158. Kalium sulfoguajacolicum

Guajakolsulfosaures Kalium
[Thiokol (E. W.)][1]



$C_6H_3(OH)(OCH_3)(SO_3K)$ (1 · 2 · 4) und (1 · 2 · 5) = 242,23

Ausgangsstoffe: 80 g Guajakol (Präp. 136),
80 g konz. Schwefelsäure,
Bariumkarbonat,
Kaliumkarbonat,
etwas Alkohol.

Geräte: Porzellanschale 1000, Rundkolben 250, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die Mischung von 80 g Guajakol und 80 g konz. Schwefelsäure wird in einem Kolben 6 Std. lang auf dem Wasserbad auf 70—80° erwärmt. Man neutralisiert dann in einer großen Porzellanschale mit Bariumkarbonat (bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird), filtriert und fällt mit einer konz. Lösung von Kaliumkarbonat das Barium aus (Überschuß vermeiden! Karbonatlösung an der Wandung herunterlaufen lassen! Proben des Filtrates öfters prüfen!). Filtrieren und eindampfen, bis sich beim Erkalten Kristalle ausscheiden. Aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umzukristallisieren, mit Alkohol nachzuwaschen.

Ausbeute: 80—100 g.

Eigenschaften: Weiße, fast geruchlose Kristalle, löslich in 8 T. H_2O, nicht löslich in Alkohol und Äther.

Prüfung: DAB. 6, S. 372.

Vorgang:



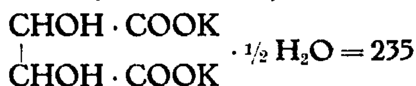
$$C_6H_4 \cdot (OH) \cdot (OCH_3) + H_2SO_4 = C_6H_3 \cdot (OH) \cdot (OCH_3) \cdot (SO_3H) + H_2O$$

Die überschüssige Schwefelsäure wird als Bariumsulfat gefällt, während die Guajakolsulfonsäure in das wasserlösliche Bariumsalz übergeführt wird; dieses wird durch doppelte Umsetzung in das Kaliumsalz verwandelt.

Literatur: F. 230.

159. Kalium tartaricum

Kaliumtartrat; neutrales, weinsaures Kalium



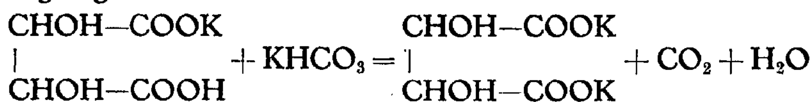
$$\begin{matrix} CHOH \cdot COOK \\ | \\ CHOH \cdot COOK \end{matrix} \cdot \tfrac{1}{2} H_2O = 235$$

Ausgangsstoffe: 94 g Weinstein (Tartarus depurat.),
50 g Kaliumbikarbonat.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Geräte: Kleine Saugflasche, mittlere Nutsche.
Dauer: 3—4 Tage (1/4).
Ausführung: In einer Porzellanschale löst man 50 g Kaliumbikarbonat in 100 ccm heißem Wasser, erhitzt auf dem Wasserbad und trägt in kleinen Mengen unter Umrühren 94 g gereinigten Weinstein (Tartarus depurat. DAB. 6) ein. Wenn alles gelöst ist, wird die Reaktion je nachdem durch kleine Mengen Kaliumbikarbonat oder Weinstein so eingestellt, daß sie ganz schwach alkalisch ist. Man filtriert die Lösung und dampft sie ein, bis sich am Rande Kristalle abscheiden. Die nach 3—4tägigem Stehen an einem kalten Ort abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und schließlich im Trockenschrank getrocknet. Die Mutterlauge, die gewöhnlich etwas gefärbt ist, kann mit Tierkohle entfärbt und weiter eingeengt werden. Die letzte Mutterlauge kann man vorsichtig so lange mit verd. Salzsäure versetzen, als durch diese noch Weinstein gefällt wird, der abgesaugt, mit Wasser bis zur Cl-Freiheit gewaschen wird und wieder verwendet werden kann. Ist der verwendete Weinstein kalkhaltig, so verfährt man wie bei Kalium-Natriumtartrat (Präp. 218) angegeben.
Ausbeute: 90—100 g.
Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Kristalle, luftbeständig, Geschmack salzig bitter. Löslich in 0,5 T. kaltem H_2O, kaum löslich in Weingeist.
Vorgang:

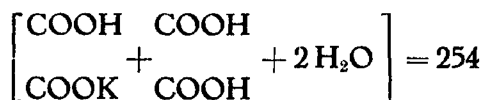


$$\begin{array}{l}CHOH-COOK\\ |\\ CHOH-COOH\end{array} + KHCO_3 = \begin{array}{l}CHOH-COOK\\ |\\ CHOH-COOK\end{array} + CO_2 + H_2O$$

Literatur: H. I, 245.

160. Kalium tetroxalicum

Kaliumtetroxalat, übersaures Kaliumoxalat, Kleesalz

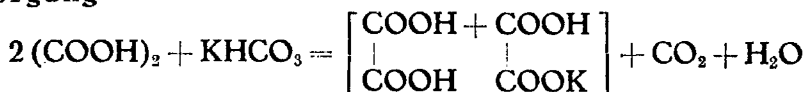


$$\left[\begin{array}{l}COOH\\ COOK\end{array} + \begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array} + 2\,H_2O\right] = 254$$

Ausgangsstoffe: 25,2 g Oxalsäure,
10,0 g Kaliumbikarbonat.

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Genau in gleicher Weise wie Kalium bioxalicum (Präp. 153), nur mit der Hälfte Kaliumbikarbonat.
Ausbeute: Etwa 45 g.

Vorgang



$$2\,(COOH)_2 + KHCO_3 = \left[\begin{array}{ll} COOH + & COOH \\ | & | \\ COOH & COOK \end{array}\right] + CO_2 + H_2O$$

Literatur: H. I, 187.

161. Kampferoxim



$C_{10}H_{16}NOH = 167{,}1$

Ausgangsstoffe:
5 g Kampfer,
5 g Hydroxylaminchlorhydrat (Präp. 155 i. anorg. Teil),
7,5 g Natriumhydroxyd,
etwa 100 ccm Alkohol (96%ig),
etwas verd. Alkohol.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Der Kampfer wird in 75 ccm Alkohol (96%ig) gelöst, dazu fügt man eine konz. wäßrige Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin, dann eine ebenfalls konz. wäßrige Lösung von 7,5 g festem Natriumhydroxyd hinzu und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade. Nötigenfalls fügt man noch zur vollständigen Lösung des Kampfers eine neue Menge Alkohol hinzu. Wenn nach etwa 1 Std. eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keinen Kampfer mehr abscheidet, ist die Reaktion beendet. Man verdünnt jetzt die gesamte alkoholische Flüssigkeit mit viel Wasser, filtriert, wenn nötig, von dem geringen flockigen Niederschlag ab und fügt Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion zu. Dabei fällt das Kampferoxim als farblose Kristallmasse aus. Zur Reinigung wird aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 4 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 118°, die bei der Reduktion Bornylamin geben.

Vorgang:  $C_{10}H_{16}O + NH_2OH = C_{10}H_{16}NOH + H_2O$

Literatur: F. 75.

162. Kongorot



$NaO_3S(NH_2)C_{10}H_5N = NC_6H_4 \cdot C_6H_4N = NC_{10}H_5(NH_2)SO_3Na = 696$

Ausgangsstoffe: 4,6 g Benzidin (Präp. 69),
12 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
3,6 g Natriumnitrit,
16 g naphthionsaures Natrium,
20 g krist. Natriumazetat,
Soda, Natriumchlorid, Eis.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

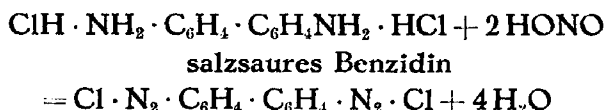
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 4,6 g Benzidin werden in 12 ccm konz. Salzsäure (38%ig), die mit Wasser auf 100 ccm verdünnt sind, heiß gelöst, weitere 150 ccm Wasser hinzugefügt und die klare, auf +2 bis 3° abgekühlte Lösung unter gutem Rühren mit 3,6 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser innerhalb 1 Min. diazotiert (siehe Dimethylaminoazobenzol, Präp. 119). Die „Tetrazolösung" läßt man nach 5 Min. unter Umrühren in die Lösung von 16 g naphthionsaurem Natrium und 20 g krist. Natriumazetat in 250 ccm Wasser einlaufen. Wenn eine Probe der Flüssigkeit, mit Salzsäure erwärmt, keinen Stickstoff mehr entwickelt, wird der blauschwarze Niederschlag der Farbsäure mit der eben notwendigen Menge Soda unter Erwärmen zum rohen Natriumsalz aufgelöst, die Lösung filtriert und mit (nicht zu viel) Kochsalz ausgesalzen. Nach dem Absaugen wird mit verd. Kochsalzlösung gewaschen.

Ausbeute: Etwa 15 g.

Eigenschaften: Bräunlichrotes Pulver, wenig löslich in kaltem H_2O, leicht löslich in heißem H_2O mit blutroter Farbe. Die Farbe dieser Lösung wird durch NaOH nicht verändert, während HCl einen violetten Niederschlag der Farbsäure erzeugt. Kongorot wird als Indiktor, vor allem in Form von Kongopapier, das durch Mineralsäuren, nicht aber durch schwache organische Säuren blau gefärbt wird, benutzt. Kongorot ist eine stärkere Säure als Methylorange. Der Umschlag nach Blau verlangt eine höhere H-Ionenkonzentration als dort.

Vorgang: I. Das Benzidin wird als primäres Amin durch $NaNO_2$ (bzw. HNO_2) in salzsaurer Lösung diazotiert:

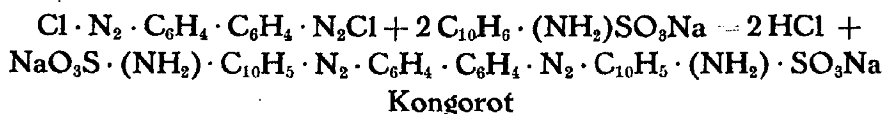


$$ClH \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2 \cdot HCl + 2\,HONO$$

salzsaures Benzidin

$$= Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + 4\,H_2O$$

II. Diese Diazoniumverbindung kuppelt mit naphthionsaurem Natrium zu dem Farbstoff Kongorot:



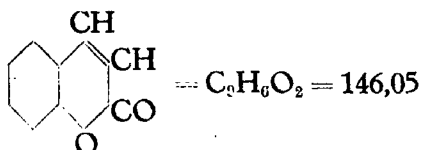
$$Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl + 2\,C_{10}H_6 \cdot (NH_2)SO_3Na = 2\,HCl +$$
$$NaO_3S \cdot (NH_2) \cdot C_{10}H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot (NH_2) \cdot SO_3Na$$

Kongorot

Literatur: G. 1936, 299; H. I, 452.

163. Kumarin

Kumarin, Kumarinsäure-δ-lakton



Ausgangsstoffe: 9,6 g Salizylaldehyd (Präp. 216),
8,6 g Malonsäure,
9 g Anilin,
20 g konz. Salzsäure (38%ig),
10 ccm Alkohol.

Geräte: Kleines Destillationskölbchen 30.
Dauer: 2 Tage (½).
Ausführung:

I. Kumarinkarbonsäure

9,6 g reinster, über die Bisulfitverbindung gereinigter Salizylaldehyd und 8,6 g (1 Mol.) doppelt umkristallisierte reine Malonsäure werden auf dem Wasserbade in 10 ccm Alkohol in einer Porzellanschale gelöst. Zu der warmen Lösung gibt man 9 g (etwas mehr als 1 Mol.) frisch dest. Anilin und läßt die bald erstarrende Mischung 24 Std. stehen. Alsdann wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Alkohol vertrieben und der Rückstand mit 80 ccm Wasser verrieben, mit 20—25 ccm konz. Salzsäure (38%ig) versetzt und einige Zeit schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die gebildete Kumarinkarbonsäure abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften: F. = 186—187° unter Zersetzung.

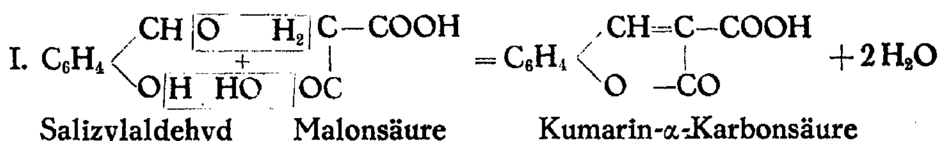
II. Kumarin

Die Kumarinkarbonsäure wird aus einem kleinen Kölbchen mit niedrig angesetztem Rohr unter gewöhnlichem Druck destilliert. Unter Kohlensäureabspaltung bildet sich Kumarin, das überdestilliert und aus verd. Alkohol umkristallisiert wird.

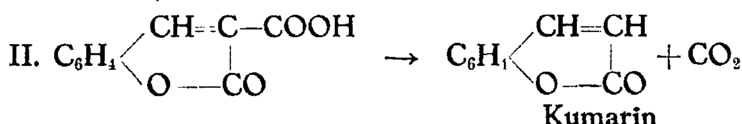
Ausbeute: 5—8 g.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle (aus Äther). F. 67°. Kaum löslich in kaltem H_2O, ziemlich reichlich in heißem, sehr leicht in Alkohol.

Vorgang:



Intermediär bildet sich aus dem Salizylaldehyd und dem zugefügten Anilin das Salizylidenanilin $C_6H_4(OH) \cdot CH{=}N{-}C_6H_5$, das die Reaktion mit der Malonsäure vermittelt.



Bemerkung: Kumarin ist der Geruchstoff des Waldmeisters, der Tonkabohne, des Hornklees u. a. In den Pflanzen ist es wahrscheinlich als Glykosid vorhanden, das erst beim Trocknen Kumarin abspaltet.

Literatur: V. 1937, II, 622; Ber. d. D. chem. Ges. 1898, **31**, 2618.

164. Kunstharz

Ausgangsstoffe: 10 g Phenol (Präp. 198),
10 ccm Formaldehyd (40%ig),
0,3 g neutrales Natriumsulfit.

Geräte: Keine besonderen.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Phenol wird in einem Reagenzglase mit 6 ccm der Formaldehydlösung und 0,3 g Natriumsulfit gut vermischt und 1 Std. im kochenden Wasserbade erhitzt, dann nochmals 4 ccm Formaldehyd zugegeben und so lange weiter erhitzt, bis eine Verdickung eingetreten ist, worauf man noch unter langsamer Steigerung der Temp. bis auf 130° einige Zeit im Ölbade weiter erhitzt, bis das Kondensationsprodukt plastisch geworden ist. Nach dem Abkühlen zerschlägt man das Probierrohr und kann den Kunstharzstab, wenn er noch nicht fest sein sollte, durch Erhitzen im Trockenschrank vollends erhärten.

Vorgang: Komplizierte chemische Reaktionen, die zur Polymerisation und Kondensation führen, wobei sehr hochmolekulare Gebilde entstehen.

165. Lactylphenetidinum

[Laktophenin (E. W.)][1]

Milchsäure-p-Phenetidin



$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 & [1] \\ NH[CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3] & [4] \end{matrix} = 209{,}1$$

Ausgangsstoffe: 20 g p-Phenetidin (Präp. 125),
18 g Milchsäure.

Geräte: 100-ccm-Kjeldahlkolben, Ölbad.

Dauer: 1 Tag (1/2).

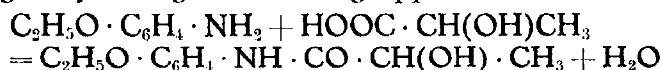
Ausführung: Man erhitzt 20 g p-Phenetidin, das man durch Alkalisieren und Ätherausschütteln des salzsauren Phenetidins (siehe Dulcin, Präp. 125) erhalten kann, zusammen mit 18 g Milchsäure 3 Std. lang im 100-ccm-Kjeldahlkolben auf 180° (Ölbad). Das Reaktionsprodukt wird heiß in 200 ccm Wasser gegossen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 100°.

Ausbeute: 11 g.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Nädelchen, geruchlos, schwach bitter schmeckend, in etwa 40 T. kaltem, in 45 T. siedendem H_2O löslich, in 6 T. Alkohol. F. 117—118°.

Prüfung: DAB. 6, S. 379.

Vorgang: Azylierung der Aminogruppe des Phenetidins:



$$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HOOC \cdot CH(OH)CH_3$$
$$= C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3 + H_2O$$

Literatur: H. II, 408.

166. Lithium acetylosalicylicum

Azetylsalizylsaures Lithium



$$CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOLi = 186$$

Ausgangsstoffe: 25 g Azetylsalizylsäure (Präp. 3),
10 g Lithiumkarbonat,
15 ccm Methylalkohol,
75 ccm Äther.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man verreibt 10 g Lithiumkarbonat und 25 g feingepulverte Azetylsalizylsäure (berechnet 24,4 g) mit 15 ccm Methyl-

[1] Siehe Fußnote S. 2.

alkohol, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Die Mischung wird in 50 ccm Äther eingetragen, das sich abscheidende Li-Salz abgesaugt und mit kleinen Mengen Äther nachgewaschen. Trocknen im Vakuumexsikkator.

Ausbeute: Etwa 24 g.

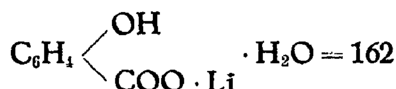
Eigenschaften: Weißes, kristallines, hygroskopisches Pulver, in Äther unlöslich.

Vorgang: Neutralisation der Säure mit dem Li_2CO_3. Der Ansatz geschieht so, daß ein kleiner Überschuß an Säure zugegen ist. Dieser wird durch das Waschen mit Äther beseitigt.

Literatur: H. I, 214.

167. Lithium salicylicum

Lithiumsalizylat



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COO\cdot Li\end{matrix}\right.\cdot H_2O = 162$$

Ausgangsstoffe: 34,5 g Salizylsäure (Präp. 19),
10 g Lithiumkarbonat,
50 ccm Äther.

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

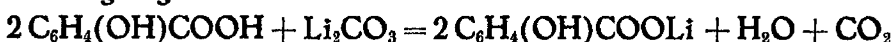
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die Salizylsäure wird mit 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz des Lithiumkarbonats unter fortwährendem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Endreaktion muß, um eine Braunfärbung beim Eindampfen zu vermeiden, schwach, aber deutlich sauer sein, andernfalls ist noch etwas Salizylsäure zuzugeben. Eisen, das eine Violettfärbung hervorrufen würde, ist peinlichst zu vermeiden. Die Lösung wird filtriert und entweder zur Kristallisation oder zur Trockne eingedampft, abgesaugt, nach dem Trocknen im Exsikkator zwecks Entfernung freier Salizylsäure zweimal mit je 25 ccm Äther verrieben und wieder abgesaugt.

Ausbeute: Etwa 45 g.

Eigenschaften: Wasserfreie Nadeln von stechendem süßlichen Geschmack. Wasserhaltig: weißes, an der Luft zerfließliches, völlig oder fast geruchloses Pulver. Löslich in H_2O und Alkohol. Wäßrige Lösung gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Auf Zusatz von HCl fällt Salizylsäure aus.

Vorgang:

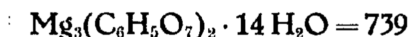


$$2\,C_6H_4(OH)COOH + Li_2CO_3 = 2\,C_6H_4(OH)COOLi + H_2O + CO_2$$

Literatur: B. II, 224.

168. Magnesium citricum

Magnesiumzitrat, zitronensaures Magnesium



$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 14\,H_2O = 739$

Ausgangsstoffe: 10 g Magnesiumkarbonat,
14 g Zitronensäure,
250 ccm Spiritus (96%ig, vergällt).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Das Magnesiumkarbonat wird in 100 ccm Wasser suspendiert, nach und nach die gepulverte Zitronensäure zugegeben und dann auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die Lösung wird in eine etwa 250 ccm vergällten Alkohol enthaltende Porzellanschale (500) oder ein dickwandiges Glas filtriert, wobei sich das Magnesiumzitrat zunächst als schmieriger, beim Reiben aber bald kristallinisch erstarrender Körper abscheidet, der abgesaugt und im Exsikkator über Chlorkalzium kurze Zeit getrocknet wird. Tritt die Kristallisation nicht ein, so wird der Alkohol abdekantiert und der Rückstand in der Schale mit etwa 50 ccm frischem Alkohol übergossen und gut verrieben.

Ausbeute: 20 g.

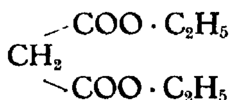
Eigenschaften: Harte, farblose mikroskopische Kristalldrusen, die sich in 4 T. H_2O zu einer neutralen geschmacklosen Flüssigkeit lösen, aus der beim Abdampfen wasserärmere, weniger gut lösliche basische Salze entstehen.

Vorgang: Einfache Umsetzung zwischen der Zitronensäure und dem Magnesiumkarbonat.

Literatur: B. II, 230.

169. Malonsäurediäthylester

Malonester



$CH_2(COO \cdot C_2H_5)_2$

Ausgangsstoffe: 95 g Monochloressigsäure (Präp. 8),
75 g Kaliumkarbonat,
55 g Natriumzyanid oder 70 g Kaliumzyanid,
250 ccm absol. Alkohol,
150 ccm konz. Schwefelsäure,
etwa 300 ccm Äther,
Sodalösung.

Geräte: Porzellanschale 1000, größerer Porzellanmörser, Rundkolben 1000, Fraktionierkolben 250.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: In der Porzellanschale werden 95 g (1 Mol.) Monochloressigsäure in 200 ccm Wasser gelöst und unter gelindem Erwärmen (auf 50°) mit festem, trocknem Kaliumkarbonat neutralisiert, wozu etwa 75 g dieses Salzes erforderlich sind. Man fügt dann 55 g fein pulverisiertes, reines Natriumzyanid (oder 70 g Kaliumzyanid) hinzu und steigert unter gutem Umrühren die Temp. sehr allmählich durch Erwärmen auf einem Sandbade oder einem Asbestteller (alles unter dem Abzuge ausführen!). Nachdem unter lebhaftem Aufsieden die Bildung der Zyanessigsäure vor sich gegangen ist, dampft man das Reaktionsgemisch unter Umrühren mit dem Thermometer auf einem Gasherd so weit ein, bis ein in die zähflüssige, bräunliche Salzmasse eintauchendes Thermometer 135° zeigt. Man läßt dann erkalten, rührt jedoch auch während des Abkühlens noch mit einem Spatel um, da das Produkt sonst zu einer harten, kaum pulverisierbaren Masse zusammenbackt. Es wird dann schnell in einer großen Reibschale gut zerkleinert und in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben (1000) unter gutem Umschütteln zuerst mit 50 ccm absol. Alkohol und dann mit der erkalteten Mischung von 200 ccm absol. Alkohol und 150 ccm konz. Schwefelsäure allmählich versetzt. Man erwärmt die breiige Masse unter öfterem Umschütteln 2 Std. auf einem Wasserbad (Abzug!), kühlt dann gut ab und versetzt, wieder unter Umschütteln, mit 400 ccm Wasser. Nachdem man das ungelöste Salz an der Saugpumpe abgesaugt und auf dem Filter mehrmals mit Äther (insgesamt etwa 100 ccm) gewaschen hat, schüttelt man das wäßrige Filtrat mit diesem und hernach noch zweimal mit je 100 ccm neuem Äther tüchtig aus. Der gesamte Ätherauszug wird darauf mit einer konz. wäßrigen Sodalösung im Scheidetrichter so lange durchgeschüttelt (Vorsicht, wegen der Gasentwicklung Scheidetrichter anfangs nicht verschließen!), bis er nicht mehr sauer reagiert, und dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, worauf man das Abdestillieren des Äthers den Rückstand rektifiziert. Kp. 195°.

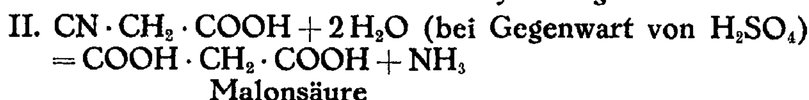
Ausbeute: 90—100 g.

Eigenschaften: Farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit, mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

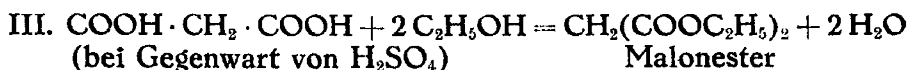
Vorgang:



I. $Cl \cdot CH_2 \cdot COOH + KCN = CN \cdot CH_2 \cdot COOH$
Cyanessigsäure



II. $CN \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,H_2O$ (bei Gegenwart von H_2SO_4)
$= COOH \cdot CH_2 \cdot COOH + NH_3$
Malonsäure



III. $COOH \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,C_2H_5OH = CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,H_2O$
(bei Gegenwart von H_2SO_4) Malonester

Veresterung bei Gegenwart von H_2SO_4, die das abgespaltene Wasser bindet.

Literatur: G. 1936, 252; He. 140; E. II, 289; V. II, 113.

Anschlußpräparate: Acid. barbituricum 7, Acid. diäthylbarbituric. 11, Dimedon 118.

170. i-Mandelsäure



$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH = 152{,}1$

Ausgangsstoffe: 10 g Benzaldehydcyanhydrin (Präp. 68),
40 ccm rauch. Salzsäure (D = 1,19).

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche, Scheidetrichter 100.

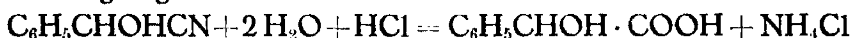
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man dampft in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade 10 g Benzaldehydcyanhydrin mit 40 ccm konz. Salzsäure (38%ig) bis zur beginnenden Kristallisation ein, saugt nach mehrstündigem Abkühlen die Mandelsäure ab und wäscht sie mit wenig Wasser nach. Die ätherische Ausschüttelung der Filtrate gibt beim Eindampfen eine zweite Kristallisation. Man kristallisiert schließlich aus wenig heißem Benzol um.

Ausbeute: 7—9 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 118°.

Vorgang:



$C_6H_5CHOHCN + 2\,H_2O + HCl = C_6H_5CHOH \cdot COOH + NH_4Cl$

Literatur: He. 138.

171. Manganum lacticum

Manganlaktat, milchsaures Mangan



$Mn \cdot (CH_3 \cdot CHOH \cdot COO)_2 \cdot 3\,H_2O = 287$

Ausgangsstoffe: 25 g Manganosulfat ($MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$),
35 g Soda,
etwa 20—25 g Milchsäure (DAB. 6).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 25 g Manganosulfat ($MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$) in 250 ccm Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 35 g krist. Soda in 250 ccm Wasser gefällt. Der Niederschlag wird dekantiert, auf der Nutsche sulfatfrei gewaschen und nach der Suspension in 100 ccm

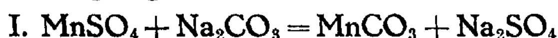
Wasser durch Zusatz von Milchsäure (etwa 20—25 g Acid. lactic. DAB. 6) gelöst. Nötigenfalls wird hierbei erwärmt. Nach dem Filtrieren dampft man zur Kristallisation ein, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit sehr wenig Wasser und trocknet auf Ton oder zwischen Filtrierpapier.

Ausbeute: 25 g.

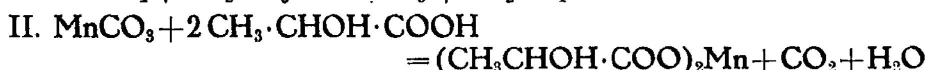
Eigenschaften: Schwach rote, glänzende Kristalle, luftbeständig, leicht in H_2O, nicht in Alkohol löslich.

Prüfung: Die wäßrige Lösung gibt mit Ammonsulfid einen fleischfarbigen Niederschlag von MnS. Die Lösung von 0,2 g Manganlaktat in 5 ccm verd. H_2SO_4 gibt nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern $KMnO_4$-Lösung beim Erhitzen den typischen Geruch von Azetaldehyd (Oxydation der Milchsäure zu Azetaldehyd).

Vorgang:



I. $MnSO_4 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + Na_2SO_4$



II. $MnCO_3 + 2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$
$= (CH_3CHOH \cdot COO)_2Mn + CO_2 + H_2O$

Literatur: H. II, 133.

172. Mentholum valerianicum

iso-Baldriansäure-Menthylester

[Validol (E. W.) mit rund 70% Estergehalt][1]



$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19} = 240$

Ausgangsstoffe: 30 g Menthol,
23 g iso-Baldriansäure-Monohydrat, oder
20 g iso-Baldriansäure (wasserfrei) (Präp. 14),
Salzsäuregas (Präp. 189 i. anorg. Teil).

Geräte: Rundkolben 100, Scheidetrichter 100, Salzsäureentwicklungsapparatur, 2 Waschflaschen, Vakuumdestillationsvorrichtung mit Claisenkolben 75.

Dauer: 2 Tage (3/4).

Ausführung: In die auf einem Wasserbade in einem Rundkolben (100) befindliche Mischung von Menthol und Baldriansäure wird zunächst 4 Std. lang in der Kälte, dann noch 4 Std. unter langsamem Anheizen und Erhitzen auf dem Wasserbade ein langsamer Strom Salzsäuregas eingeleitet. Das Gas muß sehr gut durch 2 Schwefelsäureflaschen getrocknet werden. Nach beendeter Veresterung wäscht man das Produkt dreimal mit je 50 ccm Wasser, dann vorsichtig mit verd. Sodalösung und sofort nochmals mit wenig Wasser nach, trennt ab und trocknet den Ester mit geglühtem

[1] Siehe Fußnote S. 2.

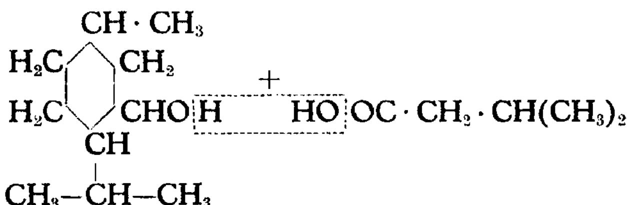
Natriumsulfat. Nach dem Filtrieren wird er möglichst im Hochvakuum (3—5 mm) aus dem Ölbade destilliert, Kp. 165—170°. Bei höherem Druck destilliert, bleibt das Produkt nicht ganz farblos.

Ausbeute: 38—42 g.

Eigenschaften: Farblose, eigenartig riechende, ölige Flüssigkeit, Geschmack brennend, bitterlich. Wenig löslich in H_2O, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. D = 0,906—0,908. Kp_{3-5} 165—170°.

Das unter dem Namen „Validol" bekannte Präparat enthält in 7 T. Ester noch 3 T. Menthol gelöst.

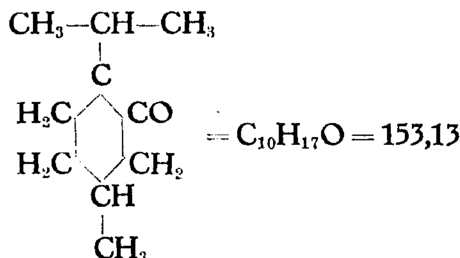
Vorgang: Veresterung der sekundären Alkoholgruppe des Menthols mittels Baldriansäure,



wobei HCl-Gas als wasserabspaltendes Mittel dient.

Literatur: Schw. 221; H. I, 225.

173. l-Menthon



$= C_{10}H_{17}O = 153,13$

Ausgangsstoffe: 45 g krist. Menthol,
60 g Kaliumdichromat,
50 g konz. Schwefelsäure,
Äther.

Geräte: 1-l-Stöpselflasche, Scheidetrichter 500—1000, Wasserdampfdestillationsvorrichtung.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man versetzt in einer 1-l-Stöpselflasche eine Lösung von 60 g Kaliumdichromat in 300 ccm Wasser mit 50 g konz. Schwefelsäure, läßt auf 30° erkalten und fügt dann in einer Portion 45 g krist. Menthol hinzu. Dieses färbt sich sofort an seiner Oberfläche tiefschwarz infolge Bildung einer Chromverbindung. Man hat nun nur noch fleißig zu schütteln, um den Oxydationsprozeß

durchzuführen. Die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkelbraune Farbe an, wobei sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkristallinische schwarze Chromverbindung über. Von der Entstehung des öligen Menthons ist zunächst noch nichts zu bemerken. Erst wenn die Temp. höher als 53° steigt, zerfällt die schwarze Chromverbindung plötzlich zu einer braunen Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerfließt. Die Temp. steigt binnen 30 Min. freiwillig auf etwa 55°, um dann wieder zu sinken. Sollte die Temp. nicht ganz erreicht werden, so erwärmt man etwas im Wasserbade. Sollte die Temp. umgekehrt höher steigen, so wird zeitweise gekühlt. Auf der erkalteten, dunkelgefärbten, aber klaren Flüssigkeit bildet das Menthon eine bräunliche, ölige Schicht. Man äthert aus und kann der ätherischen Lösung durch abwechselndes Schütteln mit Wasser und verd. Natronlauge die färbenden Beimengungen so weit entziehen, daß die Flüssigkeit fast farblos erscheint. Zur vollkommenen Reinigung ist eine Destillation mit Wasserdampf notwendig. Am besten ist es, kleine Mengen von 10—20 g rasch zu destillieren, um die Substanz nicht zu lange der Einwirkung von siedendem Wasser auszusetzen. Zum Entwässern dient geglühtes Natriumsulfat.

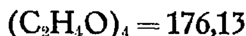
Ausbeute: 30—35 g.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem Pfefferminzgeruch, die abweichend von Menthol bitter und nicht kühlend schmeckt. Kp. 207°. Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Benzin usw. mischbar.

Vorgang: Oxydation der in Menthol enthaltenen sekundären alkoholischen OH-Gruppe zur Ketongruppe. $>CHOH \rightarrow >CO$

Literatur: V. 1937, II, 374; Ann. d. Chem. 1889, **250**, 325.

174. Metaldehyd



$(C_2H_4O)_4 = 176{,}13$

Ausgangsstoffe: 50 g Paraldehyd (Präp. 196),
Salzsäuregas oder Schwefeldioxyd,
Kältemischung.

Geräte: Rundkolben 250 ccm, 2 U-Rohre, Chlorkalziumrohr.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man erhitzt in einem Rundkolben mit aufgesetztem Liebigkühler 50 g Paraldehyd mit 2 Tr. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, leitet mit Hilfe eines zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres den gebildeten Azetaldehyd durch ein mit Chlor-

kalzium gefülltes Rohr und fängt ihn in zwei Vorlagen (U-Röhren) auf, die in einem Eis-Kochsalz-Kältegemisch stehen. In den Azetaldehyd leitet man einige Blasen Salzsäuregas (aus $NaCl + H_2SO_4$) oder SO_2 (aus $Na_2SO_3 + HCl$) ein und läßt in dem Kältegemisch 1—2 Std. stehen. Dann filtriert man schnell unter Kühlung des Kolbens die weißen Kristallnadeln von Metaldehyd ab. Der immer gleichzeitig mit entstehende Paraldehyd wird nochmals in gleicher Weise mit Schwefelsäure destilliert und erneut zu Metaldehyd, wie oben, polymerisiert. Diese Manipulation wird mehrmals wiederholt.

Ausbeute: Einige Gramm, und zwar um so mehr, je niedriger die Temp. des Kältegemisches ist.

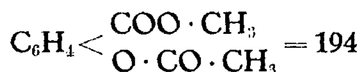
Eigenschaften: Nadeln oder tetragonale Prismen, die bei 112 bis 115°, ohne zu schmelzen, sublimieren. Depolymerisiert sich bei der Aufbewahrung leicht, wenn nicht ganz rein. Unlöslich in H_2O. Verwendung als Heizstoff unter der Bezeichnung „Metabrennstoff".

Vorgang: Beim Erhitzen mit einigen Tr. H_2SO_4 depolymerisiert sich Paraldehyd zu Azetaldehyd. Reiner Azetaldehyd polymerisiert sich bei Temperaturen unter 0° bei Zusatz kleiner Mengen von HCl-Gas, SO_2-Gas oder verd. H_2SO_4 zu Metaldehyd und zu Paraldehyd.

Literatur: A. 162, 146; Ztschr. f. physikal. Chem. 43, 131; V. II, S. 50.

175. Methylium acetylosalicylicum

Azetylsalizylsäure-Methylester



$$C_6H_4{<}\begin{matrix}COO \cdot CH_3\\ O \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix} = 194$$

Ausgangsstoffe: 30 g Methylsalizylat (Präp. 177),
30 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
100 ccm Alkohol.

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

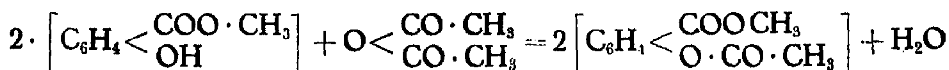
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 30 g Methylsalizylat und 30 g Essigsäureanhydrid werden gemischt und mit 2 Tr. konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 1/2 Std. gießt man das Reaktionsgemisch in 100 ccm Wasser und rührt, bis sich der Ester als feste Masse abgeschieden hat. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, löst in 100 ccm Alkohol bei Wasserbadwärme, setzt Wasser bis zur bestehenbleibenden Trübung zu, nimmt diese durch einige Tr. Alkohol wieder fort und läßt stehen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Falls Filtrate mit Wasser noch weitere Trübungen geben, sammelt man noch eine zweite Kristallisation.

Ausbeute: 32 g = 82% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Tafeln, unlöslich in H_2O, leicht in Alkohol, Chloroform, Glyzerin und fetten Ölen löslich. F. = 54°.

Vorgang:



$$2 \cdot \left[C_6H_4<\begin{matrix}COO \cdot CH_3\\OH\end{matrix}\right] + O<\begin{matrix}CO \cdot CH_3\\CO \cdot CH_3\end{matrix} = 2\left[C_6H_4<\begin{matrix}COOCH_3\\O \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix}\right] + H_2O$$

Literatur: H. I, 215.

176. Methylium jodatum

Methyljodid, Jodmethyl



$CH_3J = 141{,}9$

Ausgangsstoffe: 10 g roter Phosphor,
100 g Jod,
30 g Methylalkohol,
10 ccm 10%ige Natronlauge.

Geräte: Fraktionierkolben 250 und 75, Scheidetrichter 200.

Dauer: 2 Tage.

Ausführung: In einem Fraktionierkolben (250), der mit einem absteigenden Kühler und gut mit Eis gekühlter Vorlage verbunden ist, bringt man 30 g Methylalkohol und 10 g roten Phosphor und trägt dann 100 g pulv. Jod in kleinen Portionen ein. Der Kolben ist stets schnell wieder zu schließen. Nach 12 Std. destilliert man die Mischung aus dem Wasserbade unter sehr guter Kühlung, wäscht das Destillat mit etwa 10 ccm eiskalter 10%iger Natronlauge und trocknet über Chlorkalzium. Man filtriert in einen kleinen Fraktionierkolben und rektifiziert nochmals, wobei man das bei 43 bis 44° Übergehende auffängt. Rückstand kommt zu den Jodresten.

Ausbeute: Etwa 90 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Kp. 43—44°.

Vorgang: $5\,CH_3OH + 5\,J + P = 5\,CH_3J + H_3PO_4 + H_2O$.

Literatur: F. 226.

177. Methylium salicylicum

Methylsalizylat, Salizylsäure-Methylester, künstliches Gaultheriaöl



$HO \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3 = 152$

Ausgangsstoffe: 50 g Salizylsäure (Präp. 19),
50 g Methylalkohol,
25 g konz. Schwefelsäure,

150—250 g Natriumchlorid,
250 ccm Äther,
geglühtes Natriumsulfat.

Geräte: Rundkolben 500, Scheidetrichter 1000, Fraktionierkolben 75—100, Wasserdampfdestillationsvorrichtung.

Dauer: $2\frac{1}{2}$ Tage ($\frac{1}{2}$).

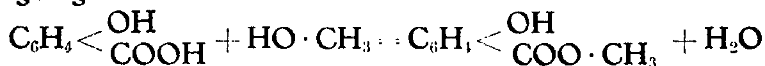
Ausführung: 50 g Salizylsäure werden zusammen mit 50 g Methylalkohol und 25 g konz. Schwefelsäure in einem 500-ccm-Rundkolben 2 Tage lang im Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Der Kolbeninhalt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, solange noch Öltröpfchen übergehen, wobei man das Destillat in einem 1000-ccm-Scheidetrichter auffängt. Man sättigt das Destillat mit Kochsalz (etwa 30 g pro 100 ccm Flüssigkeit), trennt und schüttelt die wäßrige Flüssigkeit dreimal mit je 75 ccm Äther aus. Man destilliert den Äther ab, trocknet den gesamten Ester mit entwässertem Natriumsulfat, filtriert davon ab, wäscht das Salz mit 25 ccm Äther nach und fraktioniert, wobei man das zwischen 221 und 225° Übergehende auffängt.

Ausbeute: 51 g = 92% der Theorie..

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, schwer löslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol und Äther. Kp. 222°.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 427.

Vorgang:



$$C_6H_4<{}^{OH}_{COOH} + HO \cdot CH_3 = C_6H_4<{}^{OH}_{COO \cdot CH_3} + H_2O$$

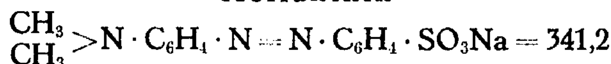
Die Wasserabspaltung wird durch die konz. H_2SO_4 bewirkt.

Literatur: H. I, 205.

Anschlußpräparat: Methyl. acetylosalicyl. 175.

178. Methylorange

Helianthin



$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na = 341{,}2$$

Ausgangsstoffe: 51 g Sulfanilsäure (Präp. 23),
12 g Dimethylanilin,
7 g Natriumnitrit.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag ($\frac{1}{2}$).

Ausführung: Die Sulfanilsäure und das Dimethylanilin werden in 100 ccm Wasser durch Schütteln gelöst und in der Kälte (Wasser-Kühlung) mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt. Der Farbstoff scheidet sich als Natriumsalz allmählich aus;

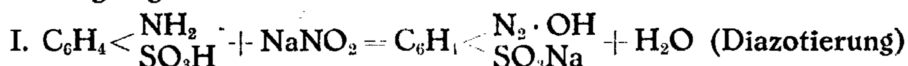
er wird abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute läßt sich vergrößern, wenn man die Flüssigkeit mit Kochsalz sättigt.

Ausbeute: 25—30 g.

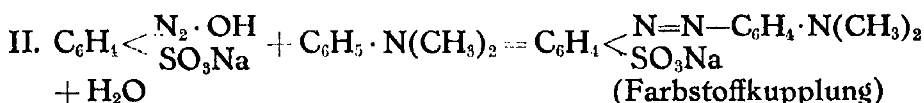
Eigenschaften: Orangegelbe Kristalle des Natriumsalzes.

Bemerkungen: Durch Behandeln mit Salzsäure entsteht der freie Farbstoff in glänzenden rotvioletten Kristallen. Das Na-Salz dient als Indikator in der Azidimetrie. Umschlagsgebiet p_H 3,1 bis 4,4; rot → gelb.

Vorgang:

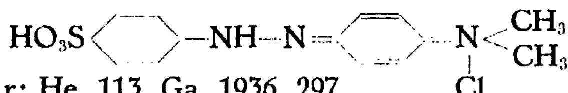


$$\text{I. } C_6H_4{<}{}^{NH_2}_{SO_3H} + NaNO_2 = C_6H_4{<}{}^{N_2\cdot OH}_{SO_3Na} + H_2O \text{ (Diazotierung)}$$



$$\text{II. } C_6H_4{<}{}^{N_2\cdot OH}_{SO_3Na} + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C_6H_4{<}{}^{N=N-C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{SO_3Na} + H_2O \text{ (Farbstoffkupplung)}$$

Durch Säuren entsteht das rot gefärbte chinoide Salz:



Literatur: He. 113. Ga. 1936. 297.

179. Methylrot



$$(CH_3)_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot COOH\,(1,2) = 269$$

Ausgangsstoffe: 14 g Anthranilsäure,
30 ccm Natronlauge (15%ig),
8 g Natriumnitrit,
etwa 35 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
etwa 75 g Natriumazetat,
12 g Dimethylanilin,
verd. Alkohol, Eis.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

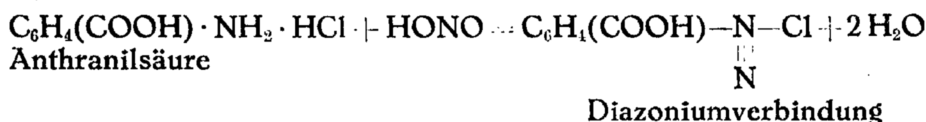
Ausführung: 14 g Anthranilsäure werden in 30 ccm 15%iger Natronlauge gelöst, dazu fügt man die Lösung von 8 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser. Unter guter Eiskühlung wird hierauf diese Lösung in 75 ccm etwa 2-n-Salzsäure (24 ccm konz. HCl [38%ig] + 51 ccm H_2O) langsam unter mechanischem Rühren eingetropft, wobei die Temp. nicht über 5° ansteigen darf und die Flüssigkeit am Ende noch sauer reagieren muß. Vorher hat man 12 g Dimethylanilin in 100 ccm n-Salzsäure (8,5 ccm 38%ige HCl, H_2O ad 100 ccm) gelöst und bringt nun die oben bereitete kalte Diazolösung mit der abgekühlten Lösung des Dimethylaminsalzes zusammen. Die

Mischung läßt man ½ Std. stehen. Wenn man hierauf etwa 100 ccm kaltgesättigte Natriumazetatlösung (75 + 75 H_2O) zufügt, scheidet sich sehr bald das Methylrot in roten Kristallblättchen aus. Man saugt nach mehrstündigem Stehen scharf ab, löst heiß in verd. Alkohol und versetzt mit etwas Eisessig. Beim Erkalten scheidet sich das Methylrot aus.

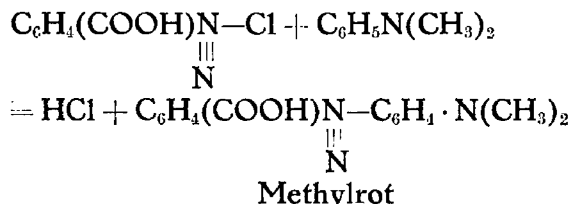
Ausbeute: Etwa 20 g.

Eigenschaften: Glänzende, rotviolette Kristalle oder dunkelrotes krist. Pulver, fast unlöslich in H_2O, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen werden durch Alkali hellgelb, durch Säuren violettrot gefärbt, daher seine Anwendung als Indikator in der Maßanalyse.

Vorgang: I. Die Anthranilsäure wird als primäres Amin in salzsaurer Lösung durch $NaNO_2$ (bzw. HNO_2) diazotiert:



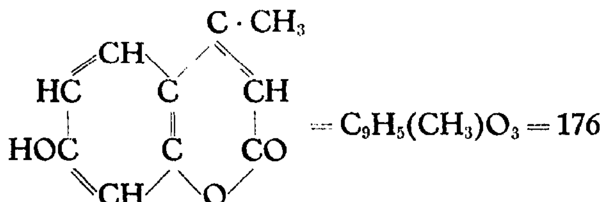
II. Diese Diazoniumverbindung kuppelt mit Dimethylanilin zu dem Farbstoff Methylrot:



Literatur: G. 1936, 297; H. I, 452.

180. β-Methylumbelliferon

7-oxy-4-methyl-Kumarin



Ausgangsstoffe: 33 g Resorzin (Präp. 215),
39 g Azetessigester (Präp. 31),
195 g konz. Schwefelsäure,
250 ccm Alkohol.

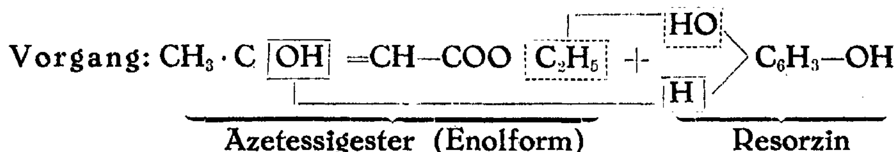
Geräte: Rührwerk, Saugflasche 500—1000, kleine Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/2).

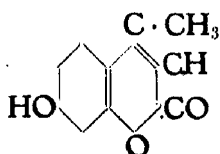
Ausführung: Zu 195 g konz. Schwefelsäure, die in einem kleinen Glasstutzen in einer Eis-Kochsalzmischung auf etwa —10° gekühlt ist, läßt man unter ständigem Rühren mit einem Rührwerk im Laufe von 2—2½ Std. eine Lösung von 33 g Resorzin in 39 g Azetessigester zutropfen, wobei die Temperatur +5° nicht übersteigen darf. Dann wird das Gemisch in dünnem Strahl auf etwa 300 g zerstoßenes Eis gegossen, nach dem Erstarren abgenutscht, mit Wasser zerrieben und weiter auf der Nutsche mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen (etwa 1 l H_2O). Das Rohprodukt wird bei 50—70° getrocknet und aus 250 ccm Alkohol unter Zusatz von 2—2,5 g Tierkohle umkristallisiert. Aus der Mutterlauge wird durch Einengen auf 30—50 ccm noch eine weitere Menge gewonnen. Das feinkristalline Pulver wird bei 50—70° getrocknet.

Ausbeute: Etwa 30—32 g.

Eigenschaften: Schwach kumarinartig riechende Kristallnadeln. F. 185—186°. Fast unlöslich in kaltem H_2O, schwer in siedendem H_2O, Chloroform und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, ebenso in Alkalien. Aus H_2O kristallisiert es mit 1 Mol. H_2O, das bei 110° abgegeben wird. Die Lösung in Alkalilauge oder konz. H_2SO_4 fluoresziert stark blau.

Bemerkungen: Das nicht methylierte Umbelliferon kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, so in Umbelliferen, Rad. Sumbuli, Galbanum, Asa foetida, Rad. Levistici, Rad. Angelicae, Rad. Mei, Rad. Imperatoriae, Gummi Opoponax, Cort. Mezerei u. a. und bedingt die Fluoreszenz der Auszüge dieser Drogen unter der Analysenquarzlampe. Ähnlich verhält sich das Methylumbelliferon. Auch dieses fluoresziert in alkalischer Lösung stark blau. Es dient als Fluoreszenzindikator bei Titrationen. Da es die ultravioletten Strahlen vollständig absorbiert, wird es auch als Schutzmittel gegen Sonnenbrand in Salben benutzt.

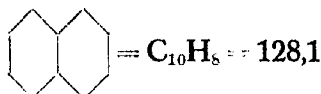




Die Kondensation wird durch die konz. H_2SO_4 bewirkt.

Literatur: Ber. d. D. chem. Ges. 1883, **16**, 2122; Chem. Zentralblatt 1935, II, 2206.

181. Naphthalin aus Naphthol



$= C_{10}H_8 = 128,1$

Ausgangsstoffe: 3 g β-Naphthol (Präp. 183),
40 g Zinkstaub,
erbsengroße Bimssteinstücke.

Geräte: Verbrennungsrohr etwa 1 m lang, Verbrennungsofen, Wasserstoffkipp.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Etwa erbsengroße Stücke von Bimsstein werden angefeuchtet, mit Zinkstaub durchgeschüttelt und einige Std. bei 140° getrocknet. Ein etwa 1 m langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr) wird folgendermaßen gefüllt: 15 cm von einem Ende (a) wird ein Asbestpfropf eingeführt, dann wird von der anderen Öffnung (b) her auf diesen Asbestpfropf eine 10 cm lange Schicht des Bimssteinzinks gefüllt, darauf kommt ein Gemisch von 3 g β-Naphthol und 30 g Zinkstaub, dann soviel Bimsstein, daß das Rohr zu zwei Drittel gefüllt ist. Darauf wird wieder ein Pfropf von Asbest gesetzt, der einmal dazu dient, die Füllung festzuhalten, andererseits dazu, das leere Drittel des Rohres vom Zinkstaub auszuputzen. Nun wird das Rohr beiderseits mit Gummipfropfen verschlossen; in denen ein Glasröhrchen steckt. Das Röhrchen bei (a) wird mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden. Das ganze Rohr wird etwas geneigt auf ein Verbrennungsgestell gelegt, so daß (b) tiefer als (a) liegt. Dann wird durch Klopfen dafür gesorgt, daß sich über der Zinkschicht ein Kanal bildet, der dem Wasserstoffstrom Durchtritt gewährt. Nun wird langsam Wasserstoff durch das Rohr geleitet. Wenn die Luft verdrängt ist, werden die Teile des Rohres, die den Bimssteinzink enthalten, zu schwachem Glühen erhitzt. Dann wird langsam durch Vorrücken der Flamme das Naphthol-Zinkgemisch erhitzt. Das Naphthalin sublimiert in den leeren nicht erhitzten Teil des Rohres. Sollte sich durch Ansammeln von Naphthalin hier das Rohr verstopfen, so wird es etwas erwärmt, so daß das Naphthalin schmilzt. Die ganze Reaktion soll etwa 1/2 Std. dauern. Nach dem Abkühlen wird das Rohr auseinandergeschnitten, durch Auskratzen oder durch Aufziehen von heißem Alkohol wird das Naphthalin entfernt. Das ganze Naphthalin wird in heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert es aus, eventuell wird etwas Wasser zu dem Alkohol gesetzt.

Ausbeute: Etwa 1 g.

Eigenschaften: Farblose Kristallblättchen von eigenartigem Geruch. F. 79°. Löslich in Alkohol und Äther.

Vorgang: $C_{10}H_7OH + H_2 = C_{10}H_8 + H_2O$

Literatur: Wr. 188.

182. β-Naphthalinsulfosaures Natrium

$C_{10}H_7SO_3Na = 208{,}06$

Ausgangsstoffe: 50 g Naphthalin,
60 g konz. Schwefelsäure,
70 g trockener, gelöschter Kalk,
50—60 g krist. Soda.

Geräte: Rundkolben 150—200, Filtrierstutzen 1000, Koliertuch, Saugflasche 250—500, mittlere Nutsche, Porzellanschale 2000.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Eine Mischung von 50 g feingepulvertem Naphthalin und 60 g reiner konz. Schwefelsäure wird in einem offenen Kolben 4 Std. im Ölbade auf 170—180° (Temp. im Kolben messen) erhitzt. Die etwas erkaltete Lösung gießt man dann unter Umrühren vorsichtig in 1000 ccm Wasser, gießt durch einen Wattebausch oder Mull zur Trennung von unsulfuriertem Naphthalin und neutralisiert bei Siedehitze in einer geräumigen Schale mit nicht zu dünnem Kalkbrei, den man sich durch Verreiben von etwa 70 g trockenem, gelöschtem Kalk mit Wasser herstellt. Man filtriert dann möglichst heiß durch ein vorher angefeuchtetes Koliertuch, wäscht den Inhalt mit ½ l kochendem Wasser aus. Dann faltet man das Koliertuch zusammen und drückt es über einer anderen Schale tüchtig aus und vereinigt die ausgepreßte, meistens etwas trübe Kolatur nach dem Filtrieren mit der Hauptmenge. Man dampft die Lösung in einer Schale über freier Flamme soweit ein, bis eine herausgenommene Probe beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Kristallbrei erstarrt. Nachdem man die Lösung über Nacht hat stehenlassen, filtriert man an der Saugpumpe das ausgeschiedene β-naphthalinsulfosaure Kalzium ab, wäscht es einmal mit etwas Wasser nach, preßt es mit einem Pistill fest zusammen und streicht es auf einen Tonteller. Um daraus das Natriumsalz zu gewinnen, löst man es in heißem Wasser auf und versetzt die Lösung so lange mit einer konz. wäßrigen Lösung von 50 g krist. Soda, bis eine abfiltrierte Probe mit Soda keinen Niederschlag mehr gibt. Man saugt dann nach dem Erkalten das abgeschiedene Kalziumkarbonat ab, wäscht es mit Wasser nach und dampft das Filtrat in einer Schale über freier Flamme soweit ein, bis sich aus der heißen Flüssigkeit Kristalle abzuscheiden beginnen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte saugt man diese

ab, engt die Mutterlauge noch weiter ein (aber nicht zur Trockne!), filtriert nach längerem Stehen auch die zweite Kristallisation ab und trocknet die Mischung beider auf dem Wasserbade.

Ausbeute: 60—70 g.

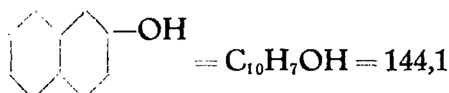
Vorgang: $C_{10}H_8 + H_2SO_4 = C_{10}H_7SO_3H + H_2O$

Bemerkungen: Es entsteht ein Gemisch von α- und β-Sulfosäure, je nach der Sulfurierungstemp. Zur Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure benutzt man die Wasserlöslichkeit der Kalziumsalze der Sulfosäuren. Da diese eine sehr verschiedene Löslichkeit haben, kann man durch Umkristallisieren das schwerer lösliche β-Salz, das sich zuerst abscheidet, von dem in Lösung bleibenden α-Salz trennen.

Literatur: G. 1936, 196; He. 26.

Anschlußpräparat: β-Naphthol 183.

183. β-Naphthol



Ausgangsstoffe:

25 g β-naphthalinsulfosaures Natrium (Präp. 182),
75 g Natriumhydroxyd,
150 ccm Äther.

Geräte: Kupfertiegel 200—250 ccm, Saugflasche 100, kleine Nutsche, kleine Retorte oder Fraktionierkolben 50.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 75 g zerkleinertes Ätznatron werden mit 25 ccm Wasser in einem geräumigen Kupfertiegel über offener Flamme geschmolzen und auf 280° erhitzt. Man rührt mit einem durch eine etwa 15 cm lange Kupfer- oder Glashülse geschützten Thermometer. Um die Wärmeleitung zu erhöhen, füllt man die Hülse mit 1 ccm Öl. (Schutzbrille aufsetzen, Handschuhe anziehen!) In die dünnflüssige Schmelze rührt man 25 g β-naphthalinsulfosaures Natrium portionsweise ein, derart, daß die Temp. nicht erheblich unter 260° sinkt und immer wieder auf 280° steigt. Hierauf geht man bis 300°, wobei die inzwischen dicklich gewordene Masse sich durch Wasserdampfentwicklung aufbläht, hellgelb und schleimig wird. Zuletzt hält man noch 10 Min. auf 310—320°, wodurch die Schmelze nach heftigem Schäumen braun und wieder dünnflüssig wird und läßt dann erkalten.

Zur Entfernung des erstarrten Inhaltes stellt man den Tiegel umgestülpt auf einen Tonteller und erhitzt Wand und Boden unter

Drehen mit dem Gebläse. Meistens kann man das spezifisch leichtere Naphthol-Natrium von der Ätznatron-Sulfitschicht mit dem Meißel trennen.

Man zerkleinert das Naphthol-Natrium, löst heiß in möglichst wenig Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an und saugt nach dem Erkalten ab. Dann löst man in Äther, schüttelt auch das Filtrat mehrmals mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorkalzium und destilliert nach Entfernung des Äthers das Naphthol aus einer kleinen kurzhalsigen Retorte oder einem Fraktionierkolben mit weitem Ansatzrohr ohne Kühler. Kp. 280°, F. 123°. Besitzt man einen großen Tiegel, so nimmt man zweckmäßigerweise die doppelte oder dreifache Menge in Arbeit.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 434.

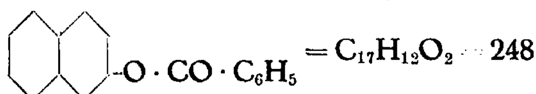
Vorgang: $C_{10}H_7SO_3Na + NaOH = C_{10}H_7OH + Na_2SO_3$

Literatur: He. 28; G. 1936, 238.

Anschlußpräparate: Naphthalin 181, Naphthol. bencoic. 184, Nerolin 189.

184. Naphtholum bencoicum

Benzonaphthol, Benzoyl-β-Naphthol



Ausgangsstoffe: 25 g β-Naphthol (Präp. 183),
27 g Benzoylchlorid (Präp. 70),
2%ige Natronlauge,
verd. Alkohol.

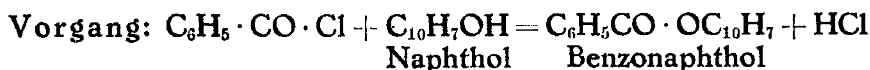
Geräte: Ölbad, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das β-Naphthol wird mit dem Benzoylchlorid in einem kleinen Kölbchen am Steigrohr unter dem Abzug im Ölbade 1/2 Std. auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird alsdann in einen Mörser gegossen, nach dem Erkalten zerrieben und in einem Kolben bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches mit 250 ccm 2%iger Natronlauge geschüttelt. Falls die alkalische Reaktion verschwindet, ist noch Natronlauge zuzufügen. Das feste Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und noch feucht aus heißem verd. Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert.

Ausbeute: 40 g.

Eigenschaften: Leichtes, weißes, krist. Pulver. F. 108—110°. Fast unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Äther.

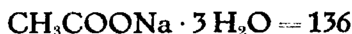


Vorgang: $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + C_{10}H_7OH = C_6H_5CO \cdot OC_{10}H_7 + HCl$
Naphthol Benzonaphthol

Literatur: H. II, 203.

185. Natrium aceticum

Natriumazetat, essigsaures Natrium



$CH_3COONa \cdot 3\,H_2O = 136$

186. Natrium aceticum sicum oder fusum

Wasserfreies, geschmolzenes Natriumazetat



$CH_3COONa = 82{,}03$

Ausgangsstoffe: 100 g Eisessig (96—100%ig),
etwa 235 g krist. Natriumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche, Eisenpfanne und Eisenspatel.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung:

I. Kristallisiertes Natriumazetat

Die Essigsäure (zunächst 99 g nehmen) wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich mit reinem Natriumkarbonat neutralisiert. Dann wird wieder mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, filtriert und zur Kristallisation beiseitegestellt. Das ausgeschiedene Azetat wird nach dem Erkalten abgesaugt und bei gewöhnlicher Temp. auf Ton getrocknet. Aus der Mutterlauge bekommt man beim weiteren Eindampfen noch eine weitere Menge. Will man gleichzeitig wasserfreies Azetat herstellen, so kann man die Mutterlauge zur Trockne verdampfen und den Rückstand wie unter II. angegeben verarbeiten.

Ausbeute: 200—210 g.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Kristalle. Löslich in 1 T. H_2O (15°) und in 20 T. Weingeist (15°) sowie in 1 T. siedendem Weingeist. Die wäßrige Lösung bläut Lackmus.

Prüfung: DAB. 6, S. 439.



Vorgang: $2\,CH_3COOH + Na_2CO_3 = 2\,CH_3COONa + CO_2 + H_2O$

Literatur: H. I, 108.

II. Wasserfreies Natriumazetat

Man schmilzt das krist. Azetat in einer Porzellanschale oder eisernen Pfanne zunächst auf dem Drahtnetz und erhitzt weiter, bis das Wasser entwichen ist. Dann erhitzt man unter ständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel stärker auf freier Flamme, bis erneut Schmelzen eintritt (Temp. etwa 315°!), wobei man Klumpen mit dem Spatel zerdrückt. Ist das Salz in gleichmäßigem Fluß, dann läßt man abkühlen, zerreibt noch warm in einem Porzellanmörser und bringt in ein gut verschlossenes Gefäß.

Das geschmolzene Salz darf nicht zu lange erhitzt werden, da es sich sonst unter Graufärbung zersetzt.

Ausbeute: Aus 100 g krist. Natriumazetat etwa 60 g.

Eigenschaften: Strahlig-kristallinische, weiße oder grauweiße Masse oder weißes Pulver. An der Luft zieht es Wasser an.

Literatur: H. I, 109.

187. Natrium cinnanylicum

Zimtsaures Natrium



$C_6H_5CH{=}CH{-}COONa = 170$

Ausgangsstoffe: 10 g Zimtsäure (Präp. 9),
etwa 9,7 g krist. Soda.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die Zimtsäure wird in 75 ccm Wasser suspendiert und unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit Soda neutralisiert. Es wird noch heiß durch eine Nutsche gesaugt und zur Kristallisation beiseitegestellt. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch einige Gramm des Salzes.

Ausbeute: 9—10 g.

Eigenschaften: Weißes, krist. Pulver, fast geruchlos. Löslich in 20 T. kaltem, in 5 T. heißem H_2O, fast unlöslich in Weingeist. Lösung bläut Lackmus schwach.

Prüfung: Erg.-B. S. 304.

Vorgang: Einfache Neutralisation der Zimtsäure.

Literatur: H. I, 139.

188. Natrium sulfosalicylicum

Saures sulfosalizylsaures Natrium



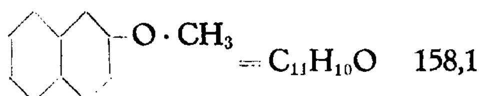
$C_6H_3 \cdot (OH)(COOH)(SO_3Na) \cdot 2\,H_2O\ (2,1,4) = 276$

Ausgangsstoff: 10,9 g Sulfosalizylsäure (Präp. 24).

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Die Sulfosalizylsäure wird in 300 ccm Wasser gelöst, mit 7,2 g reinem, krist., unverwittertem Natriumkarbonat versetzt und die eventuell filtrierte Lösung durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht. Aus 25—30 T. heißem Wasser umzukristallisieren.
Ausbeute: 10—12 g.
Eigenschaften: Farblose Kristalle oder weißes kristallinisches Pulver, löslich in 25—30 T. Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther.
Dient ebenso wie die freie Sulfosalizylsäure zum Eiweißnachweis.
Prüfung: Wäßrige Lösung rötet Lackmus, wird durch $FeCl_3$ burgunderrot. Diese Färbung wird durch verd. H_2SO_4 aufgehellt. Durch $BaCl_2$ darf kein Niederschlag entstehen.
Vorgang: Absättigung der freien — SO_3H-Gruppe durch die berechnete Menge Na_2CO_3.
Literatur: H. I, 217.

189. Nerolin

β-Naphthol-Methyläther



Ausgangsstoffe: 29 g β-Naphthol (Präp. 183),
120 ccm 8%ige Natronlauge,
26 g Dimethylsulfat,
etwa 100 ccm Alkohol.

Geräte: Stöpselflasche 500, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Das Naphthol wird in einer enghalsigen Glasstöpselflasche (500) in 100 ccm 8%iger Natronlauge gelöst. Dazu fügt man (im Abzug) von 26 g Dimethylsulfat zunächst etwa ein Drittel auf einmal zu und schüttelt kräftig um, wobei unter Erwärmung die Methylierung beginnt. Nach etwa 5 Min. wird das zweite Drittel und nach weiterem Schütteln nach einiger Zeit der Rest zugesetzt. Während des Schüttelns ist der Stopfen hin und wieder zu lüften. Wenn die wäßrige Lösung nicht mehr alkalisch reagiert, gießt man das Reaktionsgemisch in einen kleinen mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben und spült mit 20 ccm Lauge nach. Zur Vollendung der Reaktion und zur Zerstörung von Resten Dimethylsulfat wird 1/2 Std. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach

dem Erkalten läßt man die wäßrige Schicht ab, saugt vom festen Naphthyläther ab, zerreibt die Kristalle nochmals mit Wasser und wäscht auf der Nutsche mehrmals aus. Schließlich wird aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 37—38 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle. F. 72°. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol.

Vorgang:



$$C_{10}H_7OH + (CH_3)_2SO_4 + NaOH = C_{10}H_7O \cdot CH_3 + CH_3SO_4 \cdot Na + H_2O$$

Bemerkungen: Besonders leicht lassen sich Phenole und Karbonsäuren in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methylieren, wobei im ersten Falle Äther, im zweiten Falle Ester entstehen. Hierbei wird für gewöhnlich aber, wie obige Formel zeigt, nur die eine Methylgruppe des Dimethylsulfats ausgenutzt und erst bei längerem Erhitzen (s. Präp. 56, 228) auch die zweite. Phenoläther sind gegen Alkali sehr beständig, die Alkylgruppe ist also recht fest gebunden. Wegen der Giftigkeit des Dimethylsulfats ist Vorsicht geboten!

Literatur: G. 1936, 243.

190. Nitrobenzol



$$C_6H_5NO_2 = 123{,}04$$

Ausgangsstoffe: 90 ccm = 78 g Benzol,
125 ccm = 230 g konz. Schwefelsäure,
100 ccm = 140 g konz. Salpetersäure (D 1,4),
Eis.

Geräte: Rundkolben 500, Scheidetrichter 500, Steigrohr, Fraktionierkolben 200, Kühlrohr.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man versetzt im 500-ccm-Kolben 250 g = 125 ccm konz. Schwefelsäure langsam unter Schütteln mit 140 g = 100 ccm konz. Salpetersäure und kühlt auf Zimmertemp. ab. Dann setzt man in kleinen Portionen 78 g = 90 ccm Benzol unter häufigem Schütteln hinzu, wobei die Temp. nicht über 50—60° steigen darf (andernfalls mit Eiswasser kühlen). Nach weiterem halbstündigen Erhitzen im Wasserbad von 60° trennt man im Scheidetrichter die obere Schicht (Nitrobenzol) ab und schüttelt sie einmal mit Wasser aus. Hierbei bildet das Nitrobenzol die untere Schicht! Man erwärmt dann das Nitrobenzol mit Kalziumchlorid auf dem Wasserbad (Steigrohr aufsetzen), bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und fraktioniert bei 206—208° (Kühlrohr!).

Ausbeute: Etwa 100 g.

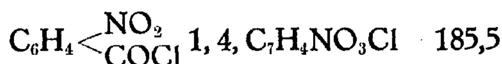
Eigenschaften: Schwach gelbgefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, nach Bittermandelöl riechend. Kp. 206—207°. In H_2O unlöslich, in Alkohol und Äther leichtlöslich.

Vorgang: $C_6H_6 + HO \cdot NO_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O$.

Literatur: G. 1936, 166.

Anschlußpräparate: Anilin 54, Chinolin 102, Dinitrobenzol 121, Fuchsin 133, Hydrazobenzol 146.

191. p-Nitrobenzoylchlorid



$C_6H_4<^{NO_2}_{COCl}$ 1, 4, $C_7H_4NO_3Cl$ 185,5

Ausgangsstoffe: 30 g p-Nitrobenzoesäure,
150 g Thionylchlorid (Präp. 182 i. anorg. Teil).

Geräte: Rundkolben 250, eventuell Vakuumdestillationsvorrichtung mit Claisenkolben 100.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Die Nitrobenzoesäure wird mit dem Thionylchlorid 2 Std. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt bzw. so lange, bis daß die HCl- und SO_2-Abgabe aufhört. Alsdann destilliert man auf dem Wasserbade das überschüssige Thionylchlorid, zuletzt unter Vakuum ab. War die Nitrobenzoesäure und das Thionylchlorid rein, so kann auch das zurückbleibende Nitrobenzoylchlorid als hinreichend rein betrachtet werden. Es kann aus Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Am besten aber destilliert man es im Vakuum aus dem Ölbade (Badtemp. 230—250°); Kp. siehe unten.

Ausbeute: Etwa 35 g.

Eigenschaften: Gelbe kristalline Masse. F. etwa 71°. Aus Ligroin feine gelbe Nadeln, F. 73°, $Kp._{73} = 197°$, $Kp_{20} = 155°$.

Vorgang: $R \cdot COOH + SOCl_2 = R \cdot CO \cdot Cl + HCl + SO_2$

Literatur: —.

192. p-Nitrobenzylchlorid



$C_6H_4<^{CH_2 \cdot Cl}_{NO_2} = 171,5$

Ausgangsstoffe: 24 g Benzylchlorid,
18 g rauch. Salpetersäure,
36 g konz. Schwefelsäure,
Weingeist, Kältemischung.

Geräte: Tropftrichter 100, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Zu 24 g Benzylchlorid gibt man unter Rühren im Verlaufe 1 Std. in einer Kältemischung durch einen Tropftrichter allmählich ein Gemisch von 18 g rauch. Salpetersäure und 36 g konz. Schwefelsäure. Die Temp. soll zwischen — 5 und —10° liegen. Nach Beendigung der Reaktion ist der Kolbeninhalt fast vollständig erstarrt. Das Umsetzungsprodukt wird in Eiswasser mit Eisstücken gebracht; nach einiger Zeit werden die Kristalle abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis keine öligen Tropfen mehr im Filtrat zu sehen sind. Dann wird aus warmem Weingeist umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: Etwa 13 g.

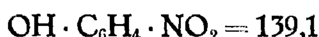
Eigenschaften: Fast weißes, kristallinisches Pulver. F. 71. Fast unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Vorgang: $C_6H_5 \cdot CH_2Cl + HNO_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2Cl + H_2O$

Die im Benzolkern vorhandene $-CH_2Cl$-Gruppe lenkt die eintretende Nitrogruppe in die ortho- und para-Stellung. Die ortho-Nitroverbindung ist ölig und wird mit H_2O herausgewaschen.

Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **6**. 1056.

193. o- und p-Nitrophenol



$OH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 = 139{,}1$

Ausgangsstoffe: 80 g Natriumnitrat oder 95 g Kaliumnitrat,
100 g konz. Schwefelsäure,
50 g Phenol kristallis. (Präp. 198),
30 ccm Natronlauge (50%ig),
15%ige Natronlauge.

Geräte: Rundkolben 1000, Tropftrichter 100, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Man löst im Becherglas 80 g Natriumnitrat (95 g Kaliumnitrat) in 200 ccm heißem Wasser, gibt vorm völligen Erkalten langsam 100 g konz. Schwefelsäure zu und läßt auf 20° erkalten. Inzwischen werden 50 g Phenol mit 5 g Alkohol unter Erwärmen verflüssigt und tropfenweise in die auf etwa 20—25° zu haltende Nitrat-Schwefelsäure-Lösung eingetragen. Erstarrt das Phenol im Tropftrichter, so kann es mit einer Flamme durch Fächeln leicht wieder verflüssigt werden. Unter öfterem Umrühren läßt man 2 Std. stehen, versetzt dann mit 600 ccm Wasser und hebt die wäßrige Schicht nach dem Absetzen möglichst vollständig von der öligen Schicht ab. Nach zweimal wiederholtem Waschen spült man

das Öl in einen 1000-ccm-Rundkolben mit 500 ccm Wasser über und treibt die o-Verbindung mit Wasserdampf ab. Zu Anfang der Dampfdestillation ist nur schwach zu kühlen, damit das Kühlerrohr nicht durch kristallisierendes o-Nitrophenol verstopft wird. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und auf Ton oder zwischen Filtrierpapier im Exsikkator getrocknet.

Zum Destillationsrückstand gibt man 15%ige Natronlauge, bis die Reaktion gegen Kongopapier verschwunden ist, und ferner einen Überschuß von 100 ccm. Nach Zusatz von Tierkohle wird aufgekocht, filtriert und auf 100 ccm eingeengt. Man gibt noch heiß 30 ccm 50%ige Natronlauge hinzu und wäscht die nach Erkalten abgeschiedenen Kristalle mit wenig Natronlauge auf der Nutsche. Durch Erwärmen mit verd. Salzsäure erhält man zunächst öliges p-Nitrophenol, das in der Kälte kristallisiert. Umzukristallisieren aus siedendem Wasser.

Ausbeute: o-Nitrophenol etwa 30 g, p-Nitrophenol etwa 8 g.

Eigenschaften: o-Nitrophenol: gelbe, aromatisch riechende Prismen, mit H_2O-Dämpfen flüchtig, F. 45°

p-Nitrophenol: lange, farblose Nadeln, F. 114°.

Vorgang: $C_6H_5OH + NO_2 \cdot OH = OH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + H_2O$

Es bildet sich o- und p-Nitrophenol. Das o-Nitrophenol ist mit H_2O-Dämpfen flüchtig, die p-Verbindung nicht. Die weitere Reinigung des p-Nitrophenols geschieht über das Phenolat, das in starker Natronlauge wenig löslich ist.

Literatur: G. 1936, 245.

Anschlußpräparate: Phenazetin 197,
2,6-Dichlorphenol-Indophenol 116.

194. Oleum sinapis

Allylsenföl, Allylisothiozyanat

$CH_2{=}CH{-}CH_2 \cdot N{=}C{=}S = C_3H_5NCS = 99,11$

Ausgangsstoffe:

20 g Allyljodid (Präp. 36),
10 g Ammoniumrhodanid (Präp. 152 i. anorg. T.),
50 ccm Alkohol (96%ig).

Geräte: Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 200, 30.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man löst 20 g Allyljodid und 10 g Ammoniumrhodanid in 50 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch ½ Std. lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, verdünnt mit 125 ccm Wasser und schüttelt nach dem Erkalten viermal mit je 30 ccm Äther

aus. Die ätherische Lösung wird zweimal mit je 25 ccm Wasser gewaschen und dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand in einem kleinen Kölbchen fraktioniert, wobei das Allylsenföl zwischen 148—154° übergeht.

Ausbeute: Etwa 10 g.

Eigenschaften: Farbloses, dünnflüssiges Öl, riecht außerordentlich stechend und ist tränenreizend. Auf der Haut wirkt es brennend und blasenbildend. Kp. 151—153°. D = 1,015—1,020. Löslich in 8 T. Weingeist 760 (70%). Mit anderen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar, fast unlöslich in H_2O.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 492.

Vorgang: I. $C_3H_5 \cdot J + NH_4 \cdot SCN = NH_4J + C_3H_5SCN$ Rhodanallyl

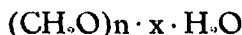
II. $C_3H_5SCN \rightarrow C_3H_5NCS$ Allylsenföl Umlagerung

Literatur: B. II, 326, H. II, 744.

Anschlußpräparat: Thiosinamin 223.

195. Paraformaldehyd

Paraform



$(CH_2O)n \cdot x \cdot H_2O$

Ausgangsstoffe: 60 g Formaldehydlösung (40%ig), 30 ccm konz. Schwefelsäure.

Geräte: Keine besonderen.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Man vermischt in einem Becherglase 60 g Formaldehydlösung vorsichtig mit 30 ccm konz. Schwefelsäure und läßt über Nacht stehen. Der ausgeschiedene Paraformaldehyd wird nach dem Verdünnen der Mischung mit Wasser abgesaugt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit $BaCl_2$ nur noch eine ganz schwache Trübung gibt. Auf Ton zu trocknen.

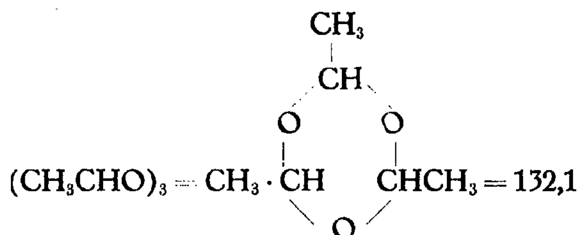
Ausbeute: 10—15 g = 40—60% der Theorie.

Eigenschaften: Weiße, amorphe, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche nach Formaldehyd riechende amorphe, pulverige Masse.

Vorgang: Durch die konz. Schwefelsäure erfolgt eine Polymerisation des HCHO.

Literatur: H. I, 1312.

196. Paraldehyd



Ausgangsstoffe: 25 g Azetaldehyd (Präp. 58),
50 ccm Äther,
Eis.

Geräte: Scheidetrichter 100, Fraktionierkolben 50.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man bringt den frisch dest. Azetaldehyd in einen Erlenmeyer (250), versieht mit einem gut wirkenden Rückflußkühler und kühlt den Kolben gut mit Eis. Dann setzt man schnell 2—3 Tr. konz. Schwefelsäure hinzu und schwenkt vorsichtig um. Wenn die heftige Reaktion zu Ende ist, nimmt man mit 50 ccm Äther auf, schüttelt zur Entfernung der Schwefelsäure dreimal mit je 3 ccm Wasser aus, trennt ab und trocknet die ätherische Lösung mit wenig gekörntem Chlorkalzium. Alsdann wird aus einem kleinen Fraktionierkölbchen (50) portionsweise der Äther abdestilliert und schließlich der Paraldehydrückstand fraktioniert, wobei zwischen 122 und 126° gesondert aufgefangen wird.

Ausbeute: 15—20 g.

Eigenschaften: Farblose, intensiv eigenartig ätherisch, etwas nach Azetaldehyd riechende Flüssigkeit mit Kp. 123—125°. D = 0,994. Erstarrt beim Abkühlen zu Kristallen, die bei 12° schmelzen, Erstarrungspunkt der Flüssigkeit 10—11°. Löslich in 10 T. H_2O, mischbar mit Alkohol und Äther. Es reduziert nicht ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung, färbt nicht fuchsin-schweflige Säure, reagiert nicht mit Bisulfit. Wird durch Erhitzen mit einigen Tr. konz. H_2SO_4 wieder zu Azetaldehyd entpolymerisiert.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 514.

Vorgang: Polymerisation des Azetaldehyds zu dem trimeren Paraldehyd durch die katalytisch wirkende konz. H_2SO_4, wodurch der Gleichgewichtszustand $3\,CH_3CHO \rightleftarrows (CH_3CHO)_3$ von links nach rechts verschoben wird.

Siehe auch Metaldehyd (Präp. 174). Hier erfolgt die Polymerisation mittels HCl- oder SO_2-Gas.

Literatur: G. 1936, 217; B. I, 329.

Anschlußpräparat: Metaldehyd 174.

197. Phenacetinum

Phenazetin



$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 = 179{,}1$

I. p-Aminophenol

Ausgangsstoffe: 13,9 g p-Nitrophenol (Präp. 193),
150 ccm konz. Ammoniak (triplex),
195 g Ferrosulfat (krist.).

Geräte: Rundkolben 1000, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 13,9 g p-Nitrophenol werden in einer Mischung von 50 ccm konz. Ammoniak und 50 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen in die siedende Lösung von 195 g Ferrosulfat in 400 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln eingetragen (Kolben 1000); durch Zusatz von etwa 100 ccm konz. Ammoniak hält man die Mischung alkalisch. Den braunen Niederschlag saugt man ab und wäscht mit Wasser. Die Filtrate werden auf ein Viertel eingeengt und im Eisschrank gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle sammelt man auf der Nutsche. Umzukristallisieren aus wenig Wasser.

Ausbeute: 8—9 g.

Eigenschaften: Blättchen, in 90 T. H_2O von 0° löslich. F. 184°.

Vorgang: $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + 2\,H_2$ (durch Ammoniak $+ FeSO_4$!)
$= NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + 2\,H_2O$

II. p-Azetyl-Aminophenol

Ausgangsstoffe: 8 g p-Aminophenol,
8 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128).

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 8 g rohes p-Aminophenol werden in 20 ccm Wasser suspendiert und unter kräftigem Schütteln portionsweise mit 8 g Essigsäureanhydrid versetzt. Nach der Auflösung ist unter der Wasserleitung zu kühlen; Kristalle werden abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser aus 50 ccm Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 8 g.

Vorgang: $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + O\!<\!\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix}$
$= OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOH$

Eigenschaften: F. = 169°.

III. Phenazetin

Ausgangsstoffe: 7 g p-Azetyl-Aminophenol,
25 g Alkohol,
1,25 g Natrium,
6 g Äthylbromid (Präp. 28).

Geräte: Rundkolben 100, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 1,25 g Natrium sind in 25 g Alkohol (im Rundkolben 100) zu lösen, dann werden 7 g p-Azetyl-Aminophenol und darauf 6 g Äthylbromid zugesetzt. Nach dreistündigem Stehen erhitzt man für 1 Std. am Rückflußkühler. Man filtriert, dunstet den Alkohol ab und reibt den Rückstand mit Wasser an. Nach dem Absaugen kristallisiert man aus 30%igem Alkohol um.

Ausbeute: Etwa 8 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Kristallblättchen, in etwa 1400 T. H_2O löslich. F. 134—135°.

Prüfung: DAB. 6, S. 524.

Vorgang: $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH + Br \cdot C_2H_5$
$= CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 + HBr$

Literatur: F. 237.

Anschlußpräparat: Dulcin 125.

198. Phenolum

Acidum carbolicum, Karbolsäure

$C_6H_5OH = 94,0$

Ausgangsstoffe: 30 g Anilin (Präp. 54),
60 g konz. Schwefelsäure,
26 g Natriumnitrit,
Kochsalz, Äther und Eis.

Geräte: Becherglas 600—750, Scheidetrichter, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Fraktionierkolben 50.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man versetzt 150 ccm Wasser unter Umrühren schnell mit 60 g konz. Schwefelsäure und fügt zu der heißen Flüssigkeit unter Umrühren langsam 30 g frisch dest. Anilin (Präp. 54) zu, indem man es an der Wand des Becherglases (600) herabfließen läßt, fügt nach dem Abkühlen etwa 200 g zerkleinertes Eis und sehr langsam von einer Lösung von 26 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser so lange hinzu, bis Jodkali-Stärkepapier durch einen Tr. der Flüssigkeit gebläut wird. Nun wird die erhaltene Diazobenzolsulfatlösung auf ein Wasserbad gestellt und so lange (etwa 1/2 Std.) auf 40 bis 50° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Das hierbei

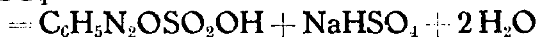
gebildete Phenol wird nun durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert, bis einige Tr. des Destillates auf Zugabe von Bromwasser nur noch eine geringe Trübung geben (Tribromphenol). Das Destillat wird nach dem Sättigen mit Kochsalz mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgetrennt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Phenolrückstand wird aus einem kleinen Kölbchen fraktioniert, wobei das Phenol bei etwa 183° übergeht. Es muß alsbald erstarren. Die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit filtriere man heiß. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge von Kristallen aus, die aus Oxydiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bestehen.

Ausbeute: 21—25 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 526.

Vorgang:


I. $C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + H_2SO_4$


$= C_6H_5N_2OSO_2OH + NaHSO_4 + 2\,H_2O$

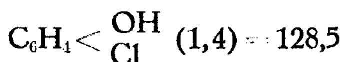

II. $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot SO_2OH + HOH = C_6H_5OH + N_2 + H_2SO_4$

Literatur: G. 1936, 280.

Anschlußpräparate: z. B. 17, 19, 56, 90, 116, 164, 193, 199, 200, 204, 216, 226, 235.

199. Phenolum parachloratum

p-Chlorphenol


$C_6H_4 < {}^{OH}_{Cl}$ (1,4) = 128,5

Ausgangsstoffe: 30 g Phenol (Präp. 198),
50 g Sulfurylchlorid (Präp. 183 i. anorg. Teil),
100 ccm Äther,
Sodalösung (10%ig).

Geräte: Rundkolben 250, Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 100, Kühlrohr.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man mischt in einem 250-ccm-Kolben unter dem Abzug das Phenol mit dem reinen Sulfurylchlorid und setzt einen Kühler auf. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temp. und ist nötigenfalls durch Kühlen mit Wasser zu dämpfen. Es entweichen HCl- und SO_2-Gas. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion wird die Umsetzung durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Alsdann wird das Reaktionsprodukt nach dem Verdünnen mit 100 ccm Äther mit 10%iger Sodalösung gewaschen, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, Äther ab-

destilliert und der Rückstand durch Destillation rektifiziert, wobei das p-Chlorphenol bei 216—218° übergeht.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, Geruch schwach eigenartig. F. 37°, Kp. 217°, D 20,5° = 1,306. Löslich in 60—70 T. kaltem H_2O, sehr leicht löslich in Alkohol oder Äther.

Vorgang: $C_6H_5OH + SO_2Cl_2 = C_6H_4 \cdot OH \cdot Cl + SO_2 + HCl$

Literatur: V. 1937, II, 430.

Anschlußpräparat: p-Chlorsalol 111.

200. Phenolphthaleïnum

Phenolphtaleïn

$C_{20}H_{14}O_4 = 318,1$

Ausgangsstoffe: 25 g Phthalsäureanhydrid,
20 g konz. Schwefelsäure,
50 g Phenol (Präp. 198),
100 ccm Alkohol,
12,5%ige Essigsäure.

Geräte: Ölbad, Becherglas 600, Rundkolben 150–200, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

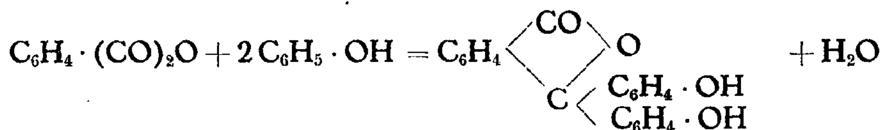
Ausführung: Zu einer in einem 150-ccm-Rundkölbchen heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 25 g Phthalsäureanhydrid in 20 g konz. Schwefelsäure, setzt man 50 g geschmolzenes Phenol und erhitzt 12 Std. im Ölbade auf 115—120°. Die heiße Schmelze wird in 500 ccm kochendes Wasser gegossen und bis zum Verschwinden des Phenolgeruches gekocht. Der in Wasser unlösliche gelbe Rückstand wird im Mörser zerrieben, mit 500 ccm 1,5%iger Natronlauge ausgezogen und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat wird das Phenolphthalein durch Zusatz von 90 ccm 12,5%iger Essigsäure gefällt und nach Zusatz von einigen Tr. Salzsäure 24 Std. stehen gelassen. Dann löst man das abfiltrierte Rohprodukt (etwa 35 g) in 100 ccm heißem Alkohol und verdünnt mit 100 ccm Wasser. Entsteht hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag, so setzt man wieder einige Tr. Alkohol bis zur Lösung zu. Dann kocht man unter Zusatz von 1 g Zinkstaub und 0,5 g geglühter Tierkohle ½ Std. am Rückflußkühler und filtriert. Das farblose Filtrat wird mit 400 ccm heißem Wasser versetzt und die ausgeschiedene weiße Masse von Phenolphthaleïn abfiltriert. Zur Abscheidung der restlichen Mengen von Phenolphthaleïn wird das Filtrat mehrere Std. im Wasserbad erhitzt. Das Phenolphthaleïn kann nochmals aus verd. Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute: Etwa 35 g Rohprodukt.

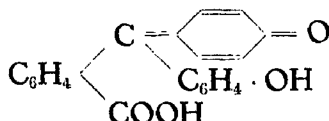
Eigenschaften: Weiße feine Kristalle. F. = 255—260°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Durch verd. Alkali intensive Rotfärbung.

Prüfung: DAB. 6, S. 525.

Vorgang: Phthalsäureanhydrid und Phenol kondensieren sich bei höherer Temp. unter H_2O-Austritt zu Phenolphthaleïn:



Bemerkungen: Die durch Alkali eintretende Rotfärbung weist darauf hin, daß das farblose Lakton durch Alkali aufgespalten und ein Benzolkern chinoid wird entsprechend folgender Formulierung:

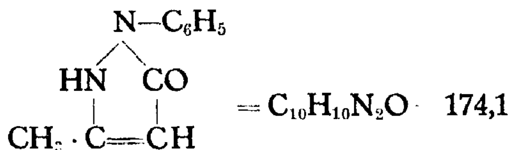


Literatur: Ann. d. Chemie 202, 69, 70; Schw. 235.

201. Phenyl-dimethyl-pyrazolon

[Antipyrin (E. W.)][1]

I. Phenylmethylpyrazolon



Ausgangsstoffe: 50 g Phenylhydrazin (Präp. 203), 62,5 g Azetessigester, etwa 150 ccm Azeton, etwas Äther.

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 50 g Phenylhydrazin und 62,5 g Azetessigester, beide frisch destilliert, werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich ein Öl abscheidet. Bei weiterem mehrstündigem Erhitzen geht das Öl in eine harzige Masse über, die man mit der gleichen Menge Azeton versetzt und zur Kristallisation auf Eis stehen läßt. Erhaltene Kristalle zerdrücken, absaugen,

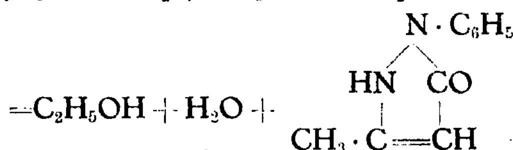
[1] Siehe Fußnote S. 2.

mit wenig Äther, dann mit Wasser nachwaschen und aus Wasser umkristallisieren. Mutterlaugen geben beim Eindampfen weitere Mengen Kristalle.

Ausbeute: 65—75 g.

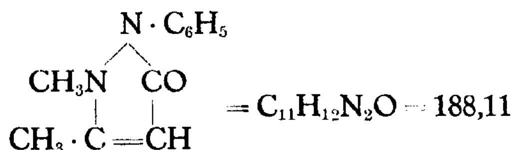
Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 127°, fast unlöslich in kaltem H_2O, sehr leicht in Alkohol.

Vorgang: $C_6H_5NH \cdot NH_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$



Literatur: Ber. der D. Chem. Ges. 1883, **16**, 2597.

II. Phenyldimethylpyrazolon



Ausgangsstoffe: 50 g Phenylmethylpyrazolon,
12,5 g Natriumhydroxyd,
42,0 g Dimethylsulfat,
50—100 ccm Methylalkohol,
100—150 ccm Benzol,
etwa 100 ccm Toluol.

Geräte: Weithalsiger Rundkolben 250—500, Rührvorrichtung mit Quecksilberverschluß, Tropftrichter 50, Scheidetrichter 250 oder Perforationsapparat.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Ein weithalsiger Rundkolben wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen, durch die mittlere Bohrung geht ein Rührer mit Hg-Verschluß, durch die zweite ein gutwirkender Rückflußkühler und durch die dritte ein kleiner Tropftrichter. Der Kolben wird auf dem Wasserbad erhitzt. Nun löst man das Natronhydrat (1 Mol.) in möglichst wenig Wasser, fügt die Lösung von 50 g Phenylmethylpyrazolon (1 Mol.) in 50—100 ccm Methylalkohol hinzu und läßt unter gutem Rühren und stetem Erhitzen langsam das Dimethylsulfat zutropfen. Nach 3 Std. entfernt man die Flamme und rührt weiter bis zum Erkalten. Alsdann wird der Methylalkohol zum größten Teil abgedampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und das

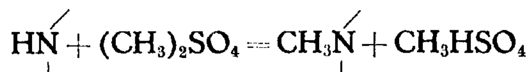
Antipyrin durch oftmaliges Ausschütteln oder besser durch kontinuierliche Perforation mit Benzol ausgezogen. Das Antipyrin wird dann nochmals aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle von schwach bitterem Geschmack. F. 110—112°.

Prüfung: DAB. 6, S. 527.

Vorgang: Methylierung der NH-Gruppe in 2-Stellung des Pyrazolons.



$$HN + (CH_3)_2SO_4 = CH_3N + CH_3HSO_4$$

Die freiwerdende Methylschwefelsäure wird durch das zugesetzte NaOH gebunden.

Literatur: V. 1937, II, 773.

202. Phenyl-dimethyl-pyrazolonum salicylicum

[Salipyrin (E. W.)][1]



$$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_4(OH)(COOH) = 326{,}2$$

Ausgangsstoffe: 19,2 g Antipyrin (Präp. 201),
13,8 g Salizylsäure (Präp. 19),
etwa 33 ccm Weingeist.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Antipyrin wird mit der Salizylsäure in einem kleinen Erlenmeyer auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird dann in etwa 33 ccm heißem Weingeist gelöst, noch heiß filtriert, das Filtrat bis zum Erkalten gerührt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und zuerst an der Luft dann bei 40° getrocknet. Die Mutterlauge wird weiter eingeengt.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Weißes, grobkrist. Pulver oder sechsseitige, schwach süßlich schmeckende Tafeln. F. 91—92°, löslich in 250 T. kaltem und 40 T. siedendem H_2O, leicht in Weingeist, weniger leicht in Äther.

Prüfung: DAB. 6, S. 528.

Vorgang: Salzbildung zwischen den Komponenten.

Literatur: H. II, 523.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

203. Phenylhydrazin



$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = 108{,}1$

Ausgangsstoffe: 47 g Anilin (Präp. 54),
500 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
38 g Natriumnitrit,
158 g wasserfreies oder 315 g kristallwasserhaltiges Natriumsulfit,
300 ccm Äther,
160 g Natronlauge (15%ig),
einige Kubikzentimeter Eisessig,
etwas Zinkstaub,
Eis.

Geräte: Rundkolben 2000, Rührwerk, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 250, Vakuumdestillationsvorrichtung mit 75 ccm Claisenkolben.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Es werden 47 g Anilin (½ Mol.) in 100 ccm konz. Salzsäure (38%ig), die man mit 100 ccm Wasser verdünnt hat, gelöst und wie bei Präp. 198 beschrieben, unter guter Eiskühlung und Rühren mit einer Lösung von 38 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert. Vorher hat man eine möglichst gesättigte wäßrige Lösung von 158 g (1¼ Mol.) neutralem, wasserfreiem oder 315 g kristallwasserhaltigem ($7\,H_2O$) Natriumsulfit bereitet, deren Gehalt der Menge der angewandten Salzsäure entspricht, mit einem Überschuß von 25% über den stöchiometrischen Bedarf. Die frisch bereitete Diazoniumchloridlösung gießt man rasch in die kalte Sulfitlösung, die sich in einem Rundkolben (2000) befindet, ein. Die entstehende orangerote Lösung darf sich bei einer Reagenzglasprobe beim Kochen nicht trüben. Ist dies doch der Fall, so muß mehr Sulfit zugefügt werden. Nun setzt man unter Umschütteln nach und nach 100 ccm konz. Salzsäure (38%ig) zu, wobei der Farbton der Lösung in Gelb umschlägt. Dann erhitzt man auf dem Wasserbad, fügt einige Kubikzentimeter Eisessig hinzu und hellt durch Zusatz von wenig Zinkstaub die Farbe der Lösung auf. Die heiß filtrierte Flüssigkeit wird alsdann mit 300 ccm konz. Salzsäure versetzt und langsam erkalten gelassen.

Der Kristallbrei von Phenylhydrazoniumchlorid wird auf der Nutsche abgesaugt, möglichst scharf abgepreßt, mit verd. Salzsäure (1:3) gewaschen und alsbald in einem Scheidetrichter nach vorheriger Zugabe von 100 ccm Äther mit 160 g Natronlauge (15%ig) zersetzt. Man äthert noch zweimal mit 100 ccm Äther aus, trocknet die gesammelte ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumkarbonat,

destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Kp_{12} 120°.

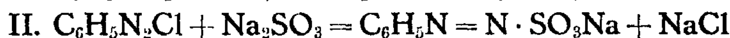
Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft sich bald bräunende Flüssigkeit, die in kaltes Wasser gestellt zu Kristallen erstarrt (F. 23°). $Kp_{760} = 241°$ nicht ohne Zersetzung. $Kp_{12} = 120°$. In kaltem H_2O wenig löslich, leichter in heißem H_2O, leicht in Alkohol und Äther. Es soll sich in verd. Essigsäure ohne Trübung lösen.

Vorgang:

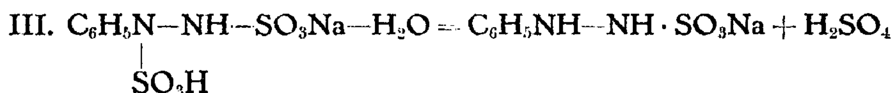


$$\text{I. } C_6H_5NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = C_6H_5N_2 \cdot Cl + 2\,H_2O$$



$$\text{II. } C_6H_5N_2Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5N = N \cdot SO_3Na + NaCl$$

Die bei Zugabe von HCl in der zweiten Phase der Darstellung freiwerdende schweflige Säure hydriert die Azo-doppelbindung, wahrscheinlich über ein Additionsprodukt (Gleichung III), dessen eine SO_3H-Gruppe leicht hydrolytisch abgespalten wird unter Bildung von phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium:



$$\text{III. } C_6H_5\underset{\substack{|\\ SO_3H}}{N}-NH-SO_3Na-H_2O = C_6H_5NH-NH \cdot SO_3Na + H_2SO_4$$

Schließlich wird die fester haftende Sulfogruppe durch die starke HCl in der Hitze ebenfalls als H_2SO_4 abgespalten.

Literatur: H. 292; E. 490; U. 201.

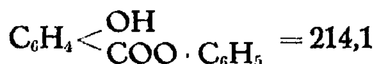
Anschlußpräparat: Antipyrin 201.

Phenylhydrazinhydrochlorid

Zur Herstellung des salzsauren Salzes löst man 10 g Phenylhydrazin in 27,5 g erwärmter verd. Salzsäure (12,5%ig), läßt auskristallisieren und saugt ab. Auf Ton schnell zu trocknen. Gut verschlossen aufzubewahren.

204. Phenylum salicylicum

Phenylsalizylat [Salol (E. W.)][1]



$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ COO \cdot C_6H_5\end{matrix} = 214{,}1$$

Ausgangsstoffe:

50 g Phenol (Präp. 198),
73,5 g Salizylsäure (Präp. 19),
35 g Phosphoroxychlorid (Präp. 157 i. anorg. T.),
40—50 g krist. Soda,
Eis.

[1] Siehe Fußnote auf S. 2.

Geräte: Langhals-Rundkolben 250, Tropftrichter 50, Filtrierstutzen 1000, Ölbad.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man versieht einen Langhalsrundkolben (250) mit einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen, durch den ein Tropftrichter (50) und der kürzere Schenkel eines doppelt gebogenen Rohres führt. Das längere Rohr mündet in einen Erlenmeyerkolben einige Millimeter über 200 ccm Wasser. In den Kolben bringt man ein inniges Gemisch 50 g Phenol und 73,5 g Salizylsäure und erwärmt im Ölbade auf 130°. Sobald das Gemisch eine homogene Schmelze bildet, läßt man aus dem Tropftrichter langsam 35 g Phosphoroxychlorid zufließen. Hierbei entweicht reichlich Salzsäuregas und wird von dem vorgelegten Wasser absorbiert. Nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung senkt man die Temp. auf 110° und überläßt 1 Std. der Ruhe. Dann gießt man den Inhalt in einen 1-l-Filtrierstutzen, der etwa 750 ccm einer 5%igen Sodalösung und Eisstücke enthält. Hierbei scheidet sich das Salol zunächst als öliger, bald erstarrender Körper aus. Er wird abgetrennt, nochmals mit Sodalösung zerrieben, abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Umzukristallisieren, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, aus möglichst wenig verd. Weingeist. F. etwa 42°.

Ausbeute: 80—100 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 529.

Vorgang:

$$C_6H_5OH + C_6H_4(OH)(COOH) = C_6H_4(OH)COO \cdot C_6H_5 + H_2O$$

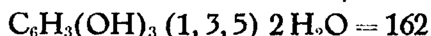
das $POCl_3$ wirkt H_2O-abspaltend.

Literatur: Schw. 262; B. II, 409; M. 357.

Anschlußpräparat: Xanthydrol 230.

205. Phloroglucinum

Phlorogluzin, sym. Trioxybenzol



$C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5) $2\,H_2O = 162$

Ausgangsstoffe: 25 g Resorzin (Präp. 215),
50 g Natriumhydroxyd,
Äther, Kochsalz.

Geräte: Silberschale, Saugflasche 100, kleine Nutsche, Fraktionierkolben 250.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In einer Silberschale werden 50 g Natriumhydroxyd geschmolzen und 25 g Resorzin eingetragen. Wenn sich das Resorzin aufgelöst und das Erhitzen einige Zeit angedauert hat, so tritt in der sehr lichtgelb gefärbten Schmelze schwaches Schäumen

ein, das nach und nach stärker und endlich ziemlich stürmisch wird; dann kommt ein Punkt, bei welchem die Gasentwicklung sich wieder mäßigt, und bald darauf entfernt man die Flamme und läßt die hell schokoladenfarbene Masse erkalten. Die Dauer der ganzen Operation beträgt etwa 25 Min. Dann trägt man die abgekühlte schwarzbraune Schmelze in verd. Schwefelsäure ein, wobei sie sich unter Entwicklung von CO_2 und Abscheidung von braunen amorphen Flocken auflöst, von denen noch warm abfiltriert wird. Das hellbräunlich gelb gefärbte klare Filtrat wird genau neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Der Äther wird abdestilliert und wieder zum Ausschütteln benutzt. Schließlich wird der Ätherauszug zur Kristallisation beiseitegestellt, wobei sich das Phlorogluzin kristallinisch ausscheidet. Es wird abgesaugt und aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die ätherische Mutterlauge enthält neben Verunreinigungen noch eine weitere Menge Phlorogluzin, die aber umständlich zu reinigen ist. Man verzichtet deshalb darauf.

Ausbeute: 10—15 g.

Eigenschaften: Farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, süß schmeckende Kristalle. F. bei raschem Erhitzen 217—219°, bei langsamem Erhitzen 200—209°. An trockner Luft verwittert es, bei 100° wird es wasserfrei, bei stärkerem Erhitzen sublimiert es. Löslich in 93 T. kaltem, leichter in heißem H_2O, leicht in Alkohol und in Äther.

Vorgang: $C_6H_4(OH)_2 + 2\,NaOH = C_6H_3(OH)_3 + Na_2O + H_2$

Literatur: Ber. d. D. Chem. Ges. 1879, **12**, 503.

206. Pinenhydrochlorid

Bornylchlorid

$C_{10}H_{17}Cl = 172,6$

(Konstitutionsformel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 300 g franz. Terpentinöl,
1,5 g metallisches Natrium,
300 g Kochsalz,
60—70 ccm Alkohol,
Kältemischung,
gasförm. Salzsäure (Präp. 189 anorg. T.).

Geräte: Kurzhalsrundkolben 500, Kugeldestillationsaufsatz, langes Kühlrohr, Saugflasche 500, große Nutsche, Wittscher Rührer, Chlorkalziumrohr, Rundkolben 1000, Sicherheitsrohr, 2 Intensivwaschflaschen.

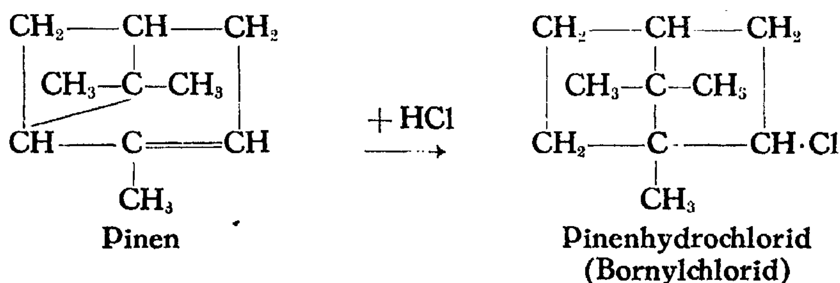
Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Das käufliche Terpentinöl wird unter Zusatz von 1,5 g metall. Natrium aus einem Rundkolben mit einem Kugelaufsatz destilliert und der zwischen 156 und 161° übergehende Anteil (etwa 200 g) getrennt aufgefangen. Der Kolbenrückstand wird mit etwas Alkohol versetzt und das unveränderte Natrium unschädlich gemacht und verworfen. Das Destillat kommt wieder in den Rundkolben und wird mit einem vierfach durchbohrtem Kork verschlossen. Durch die Bohrungen führt 1. ein Gaseinleitungsrohr, dessen unteres Ende schräg abgeschnitten oder trichterförmig erweitert ist, 2. ein Wittscher Rührer, 3. ein Thermometer und 4. ein Gasableitungsrohr, das mit einem Chlorkalziumrohr versehen ist. Durch das Gaseinleitungsrohr wird gasförmige Salzsäure eingeleitet, die man nach der Vorschrift zu Präp. 189 i. anorg. Teil herstellt. Das HCl-Gas wird durch zwei mit konz. H_2SO_4 gefüllte Intensivwaschflaschen getrocknet, wie überhaupt Feuchtigkeit bei der ganzen Operation peinlichst zu vermeiden ist. Der HCl-Strom kann ziemlich lebhaft sein, soll jedoch völlig vom Terpentinöl absorbiert werden. Durch Kühlung hält man die Temp. zwischen 15—20°. Nach 3—4stündigem Einleiten wird die HCl nicht mehr aufgenommen. Die anfängs dünnflüssige Masse ist dickflüssig geworden. Das Reaktionsprodukt wird in einer Kältemischung während 2—3 Std. auf 10—15° abgekühlt und dann das ausgeschiedene Pinenhydrochlorid auf einer großen Nutsche mit Stoffilter schnell abgesaugt und kräftig abgepreßt (etwa 120 g). Aus der Mutterlauge scheiden sich noch etwa 20 g ab. Das Rohprodukt wird in 60—70 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf etwa —5° abgesaugt, abgepreßt und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 115—120 g.

Eigenschaften: Schneeweiße, schwach nach Kampfer riechende Nadeln vom F. 118—120°. Ein völlig reines Produkt, das bei 125° schmilzt, erhält man, jedoch mit großen Verlusten, durch Umlösen aus Petroläther.

Vorgang:

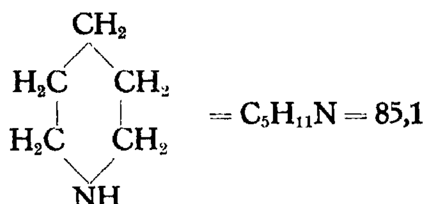


Pinen — Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid)

Bemerkungen: Das Cl ist im Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid) sehr viel fester gebunden als in dem isomeren iso-Bornylchlorid (Präp. 83), aus dem es durch Kochen mit n/2alkoh. KOH leicht herauszuspalten ist.

Literatur: U. 230.

207. Piperidin



$= C_5H_{11}N = 85{,}1$

Ausgangsstoffe: 20 g Pyridin,
etwa 250—300 g absol. Alkohol,
75 g Natrium-Metall.

Geräte: 1-l-Rundkolben, kleine Retorte.

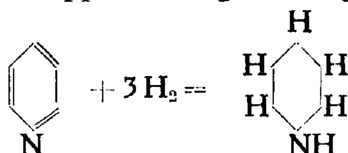
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man löst in einem Literkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, 20 g Pyridin in 150 g absol. Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade. Dann trägt man nicht zu langsam 75 g in Stücke geschnittenes und unter trocknem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wird oder sich Natriumalkoholat ausscheidet, wird Alkohol zugesetzt und die Reaktion so rasch als möglich zu Ende geführt. Ist alles Natrium verbraucht, so läßt man erkalten und fügt etwa das gleiche Vol. Wasser hinzu. Dann destilliert man aus dem siedenden Wasserbade den Alkohol ab. Das Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols zur Trockne verdampft. Ist die Reaktion richtig verlaufen, dann hinterbleibt fast farbloses, gut kristallisiertes und wenig hygroskopisches Chlorhydrat des Piperidins in nahezu theoretischer Menge. Man preßt auf Ton ab. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann das Chlorhydrat, allerdings unter Verlusten, ganz rein erhalten werden. Die freie Base wird durch Destillation des Chlorhydrates mit festem Ätzkali aus einer kleinen Retorte erhalten.

Ausbeute: 15—16 g.

Eigenschaften: Eigenartig nach Ammoniak und Pfeffer riechende Flüssigkeit vom Kp. 106°, welche bei —13° erstarrt. D 20,6° = 0,8603. In allen Mengenverhältnissen mit H_2O mischbar.

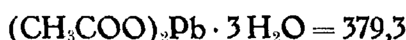
Vorgang: Hydrierung des Pyridins unter Aufhebung der Doppelbindungen, wobei je Doppelbindung 2 H angelagert werden.



Literatur: V. 1937, II, 804.

208. Plumbum aceticum

Bleiazetat



Ausgangsstoffe:

100 g Bleioxyd (Bleiglätte) (Präp. 141 i. anorg. Teil),
200 ccm verd. Essigsäure (30%ig).

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man löst die fein zerriebene Bleiglätte unter Erwärmen in der verd. Essigsäure, filtriert heiß, läßt an einem kühlen Orte kristallisieren, saugt ab und wäscht mit wenig sehr verd. Essigsäure nach. Mutterlauge wird nach Zusatz von etwas Essigsäure weiter eingeengt.

Ausbeute: 150—160 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 542. Löslich in 2,3 T. H_2O, 26 T. Spiritus.

Literatur: H. 1927, II, 491.

Anschlußpräparate: Plumb. acet. tribas. 209,
Plumb. stearin. 210.

209. Plumbum aceticum tribasicum

Dreibasisches Bleiazetat, kristallisiertes Bleisubazetat



Ausgangsstoffe: 178 g Bleiazetat (Präp. 208),
110 g Natronlauge (15%ig).

Geräte: Becherglas oder Filtrierstutzen 1000, mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

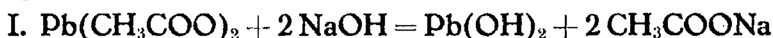
Ausführung: 78 g Bleiazetat werden in 750 ccm Wasser gelöst, filtriert und in der Kälte mit 110 g Natronlauge unter gutem Umrühren versetzt. Das abgeschiedene Bleihydroxyd wird gut durch

Dekantieren mit Wasser gewaschen, dann abgesaugt und nochmals gewaschen. Dann bringt man das noch feuchte Hydroxyd in ein tariertes Becherglas, ergänzt mit Wasser auf 150 g, fügt 100 g zerriebenes Bleiazetat hinzu und erhitzt auf dem Drahtnetze zum Sieden. Aus der nötigenfalls filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das basische Salz kristallinisch aus.

Ausbeute: 120–130 g.

Eigenschaften: Weiße Kristallmasse, in H_2O löslich. Die wäßrige Lösung verhält sich wie Bleiessig. Beim Auflösen entsprechen 6 g 1 l Bleiwasser.

Vorgang:



$$\text{I. } Pb(CH_3COO)_2 + 2\,NaOH = Pb(OH)_2 + 2\,CH_3COONa$$



$$\text{II. } 2\,Pb(CH_3COO)_2 + Pb(OH)_2 = (CH_3COO)_4Pb_3(OH)_2$$

Literatur: H. II, 492.

210. Plumbum stearinicum

Bleistearat



$$Pb \cdot (C_{17}H_{35}COO)_2 = 773$$

Ausgangsstoffe: 25 g Kaliumstearat,
15 g Bleiazetat (Präp. 208).

Geräte: Becherglas 1000, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man erhitzt 25 g Kaliumstearat mit 500 g Wasser bis zur Lösung und versetzt dann mit einer Lösung von 15 g Bleiazetat in 100 ccm Wasser. Der Niederschlag wird nach einstünd. Stehen auf der Nutsche azetatfrei gewaschen, auf Filtrierpapier ausgebreitet und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 29 g.

Eigenschaften: Weißes Pulver, das sich fettig anfühlt, in H_2O unlöslich.

Vorgang: 1 Mol. Bleiazetat + 2 Mol. Kaliumstearat = 1 Mol. Bleistearat + 2 Mol. Kaliumazetat + 3 Mol. H_2O.

Literatur: H. II, 506.

211. Plumbum tannicum

Bleitannat, gerbsaures Blei

Ausgangsstoffe: 60 g Bleiessig,
20 g Gerbsäure (Präp. 75 i. Band III).

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man gießt unter Rühren langsam 60 g Bleiessig in eine Lösung von 20 g Gerbsäure in 360 ccm Wasser. Der Niederschlag wird abdekantiert und schließlich auf der Nutsche so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Eisenchloridlösung nur noch schwach gefärbt wird. Dann wird bei 30° oder im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: Etwa 30 g.

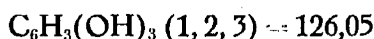
Eigenschaften: Feines, gelblichgraues, in H_2O unlösliches Pulver. Beim Erhitzen verkohlt es und hinterläßt PbO.

Vorgang: Einfache Umsetzung zwischen dem basischen Bleiazetat und der Gerbsäure.

Literatur: H. II, 506.

212. Pyrogallolum

Acidum pyrogallicum, Pyrogallol



$C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3) = 126,05

Ausgangsstoffe: 40 g Gallussäure (Präp. 43 i. Band III),
75 g grob gepulverter Bimsstein.

Geräte: Tubulierte Retorte 500, tiefes Sandbad, Kohlensäure-Kipp, Waschflasche, eventuell Vakuumdestillationsvorrichtung mit Claisenkolben 50.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Die Gallussäure (kann roh sein) wird mit 75 g grobgepulvertem Bimsstein oder zerstoßenen Tonscherben gemischt und in eine tubulierte Retorte eingetragen, so daß diese etwa ein Viertel gefüllt ist. Durch den Tubus wird durch einen Stopfen bis beinahe auf den Boden ein Rohr eingeführt. Die Retorte wird bis fast zum Tubus in ein Sandbad gesetzt und als Vorlage über den nicht zu engen Hals lose ein Erlenmeyerkolben (250) geschoben. Dann leitet man einen mit konz. Schwefelsäure gewaschenen Kohlensäurestrom ein und erhitzt das Sandbad erst gelinde, dann stärker, bis die Zersetzung der Gallussäure eintritt und das Pyrogallol überdestilliert. In der Retorte soll sich nichts kondensieren, sonst muß die Temp. oder der CO_2-Strom verstärkt werden. Sollte sich der Hals verstopfen, so entfernt man das Pyrogallol mit einem Draht. Man erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Das Pyrogallol wird am besten durch Destillation im Vakuum gereinigt, wo es unter 20 mm Druck bei 175—180° siedet. Kleine Mengen kann man auch durch Sublimation reinigen.

Ausbeute: 13—16 g.

Eigenschaften: Leichte, weiße, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack. Löslich in 1,7 T. H_2O, in 1,5 T. Weingeist und in 1,5 T. Äther. Wäßrige Lösung ist farblos, rötet Lackmus nur schwach und färbt sich an der Luft allmählich braun. Es sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung. Kp. 730° = 292—294°. Kp_{20} = 175—180°. Kp_{760} = 309° unter teilweiser Zersetzung.

Prüfung: DAB. 6, S. 549.

Vorgang: $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH \rightarrow C_6H_3(OH)_3 + CO_2$

Literatur: Liebigs Annalen 1857, **101**, 47.

Anschlußpräparat: Pyrogalloltriazetat 213.

213. Pyrogalloltriazetat

[Lenigallol (E. W.)][1]

$C_6H_3(OOC \cdot CH_3)_3 = 252$

Ausgangsstoffe: 6,3 g Pyrogallol (Präp. 212),
20,0 g Essigsäureanhydrid (Präp. 128),
5,0 g Natriumazetat (geschmolzen).

Geräte: Azetylierungskölbchen mit Steigrohr, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

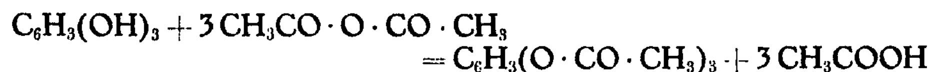
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man erhitzt das Pyrogallol mit dem Azetanhydrid und dem Natriumazetat in einem Azetylierungskölbchen 1 Std. auf dem Drahtnetze am Steigrohr, gießt dann in 500 ccm Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Anhydridgeruches. Nach dem Abkühlen wird fast mit Soda neutralisiert, das ausgeschiedene Triazetat abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, auf Ton getrocknet und eventuell aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 12 g.

Eigenschaften: Fast weißes lockeres Pulver, unlöslich in H_2O, schwer löslich in Äther und Petroläther. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. F. 165°.

Vorgang:



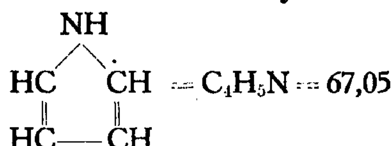
$$C_6H_3(OH)_3 + 3\,CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3 + 3\,CH_3COOH$$

Die Azetylierung wird durch die Anwesenheit von Natriumazetat begünstigt.

Literatur: H. II, 536; Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem., Bd. VII (1919), 558.

[1] Siehe Fußnote S. 2.

214. Pyrrol



Ausgangsstoffe: 45 g Schleimsäure (Präp. 30 i. Band III), 45 ccm konz. Ammoniaklösung (25%ig), 120 ccm wasserfreies Glyzerin.

Geräte: Fraktionierkölbchen 150.

Dauer: 1 Tag (1/4).

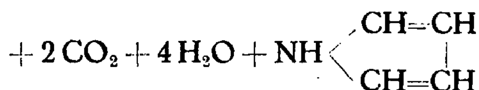
Ausführung: In einer Schale wird die Schleimsäure mit der konz. Ammoniaklösung verrührt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand von schleimsaurem Ammonium wird in einem Fraktionierkölbchen mit 120 ccm Glyzerin, das vorher bei 200° entwässert war, mit freier Flamme erhitzt. Bei starkem Aufschäumen unterbreche man einige Zeit das Erhitzen. Mit den entstehenden Wasserdämpfen destilliert das Pyrrol über. Das Destillat wird mit wenig Äther extrahiert, das Ätherextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird durch Watte filtriert und das Filtrat aus einem kleinen Kölbchen, am besten unter Durchleiten eines Stickstoffstromes, destilliert. Das Pyrrol siedet bei 131°.

Ausbeute: Etwa 6–8 g.

Eigenschaften: Farblose, eigenartig chloroformartig, hinterher etwas beißend riechende Flüssigkeit. Kp. 130–131°, D 0,9752. Färbt sich an der Luft rasch gelb und allmählich dunkelbraun. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol und Äther, langsam in Säuren. Ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan färbt sich in Pyrroldampf blaßrot, nach einiger Zeit intensiv karminrot.

Vorgang:

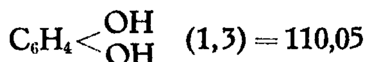




Literatur: Wr. 190.

215. Resorcinum

Resorzin, m-Dioxybenzol



Ausgangsstoffe: 50 ccm Benzol, 300 ccm Äther,

150 ccm rauch. Schwefelsäure (etwa 8% SO_3),
gelöschter Kalk, Bleikarbonat,
Kaliumkarbonat, Kaliumhydroxyd.

Geräte: Kjeldahlkolben 500, Baboblech, H_2S-Kipp, Saugflasche 500, mittlere Nutsche, Nickel- oder Silbertiegel, Vakuumdestillationsvorrichtung mit 75 ccm Claisenkolben.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung:

I. m-Benzoldisulfosaures Kalium

In einem Kjeldahlkolben werden in 50 ccm rauch. Schwefelsäure (etwa 8% SO_3) durch langsames Zufügen 50 ccm Benzol gelöst und dann nochmals 100 ccm derselben Säure zugesetzt. Dann wird der Kolben auf dem Baboblech 2—3 Std. so stark erhitzt, daß er mit weißen Dämpfen gefüllt ist, diese jedoch nicht oder nur wenig entweichen (Trichter aufsetzen!). Die dunkelgefärbte Mischung wird nach dem Erkalten in etwa 500 ccm Wasser gelöst (Vorsicht!) und mit gelöschtem Kalk neutralisiert und abgekühlt. Der Niederschlag wird, eventuell nach weiterem Verdünnen mit Wasser, abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. In etwa ein Viertel des Filtrats wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das Ca-Salz der Benzoldisulfosäure, das löslich ist, zerlegt, wobei der größte Teil des Ca als $CaSO_4$ ausfällt. Ein allzu großer Überschuß von H_2SO_4 ist zu vermeiden. Man filtriert, kocht das Filtrat mit den, wie oben angegeben, zurückgestellten drei Viertel des Filtrats vom Ca-Salz. In die Mischung leitet man Schwefelwasserstoff ein; das ausfallende PbS reißt alle in Lösung befindlichen Farbstoffe mit nieder, so daß die übersteigende Flüssigkeit fast farblos wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, die Lösung aufgekocht und nun mit der gerade hinreichenden Menge einer konz. Kaliumkarbonatlösung alles Ca als $CaCO_3$ gefällt, abgekühlt und abgesaugt. Beim Einengen des klaren Filtrats erhält man schöne Kristalle des benzoldisulfosauren Kaliums, die für die Weiterverarbeitung auf Resorzin nicht weiter gereinigt zu werden brauchen.

Ausbeute: 180 g.

II. Resorzin

30 g des bei I. erhaltenen benzoldisulfosauren Kalium werden in einem Nickel- oder Silbertiegel mit der sechsfachen Menge Kaliumhydroxyd geschmolzen und 45 Min. im Fluß gehalten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert (Kongopapier!) und mit einer größeren Menge Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Von der ätherischen Lösung wird der größte Teil des Äthers abdestilliert, der Rest mit geglühtem Na-

triumsulfat getrocknet, schließlich zur Trockne verdunstet und der Rückstand zur Reinigung am besten im Vakuum destilliert oder aus Benzol kristallisiert.

Ausbeute: 8,5 g.

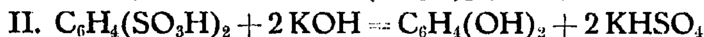
Eigenschaften: Farblose oder schwachgefärbte Kristalle, Geruch schwach eigenartig, Geschmack süßlich und kratzend. Kp_{760} 277°, Kp_{16} = 178°, F. 110—111°. Löslich in 1 T. H_2O, 1 T. Weingeist, leicht in Äther und in Glyzerin, schwer in Chloroform.

Prüfung: DAB. 6, S. 572.

Vorgang:



I. $C_6H_6 + 2\,H_2SO_4 = C_6H_4(SO_3H)_2 + 2\,H_2O$



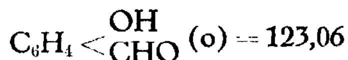
II. $C_6H_4(SO_3H)_2 + 2\,KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2\,KHSO_4$

Literatur: V. 1936, II, 658; Ber. d. D. Chem. Ges. 1875, **8**, 1483.

Anschlußpräparate: Fluoreszein 131, β-Methylumbelliferon 180, Phlorogluzin 205.

216. Salizylaldehyd

Ortho-Oxybenzaldehyd



$C_6H_4 < {OH \atop CHO}$ (o) = 123,06

(Reiner-Tiemannsche Synthese)

Ausgangsstoffe: 25 g Phenol (Präp. 198),
80 g Natriumhydroxyd,
60 g Chloroform,
etwa 50 ccm Natriumbisulfitlösung,
250—300 ccm Äther,
50 ccm Alkohol.

Geräte: Rundkolben 100, 1000, Wasserdampfdestillationseinrichtung, Scheidetrichter 1000, Saugflasche 250, kleine Nutsche, Destillationskolben 50.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In einem Rundkolben (1000) löst man 80 g Natronhydrat in 80 ccm Wasser unter Erwärmen auf, versetzt warm mit 25 g reinem Phenol und kühlt die Lösung, ohne sie zu schütteln —damit ein Auskristallisieren von Phenolnatrium vermieden wird—, durch Eintauchen in kaltes Wasser auf 60—65° ab. Man verbindet dann den Kolben durch einen zweifach durchbohrten Kork einerseits mit einem gutwirkenden Rückflußkühler und andererseits mit einem Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit eintaucht. Man gießt von 60 g Chloroform zunächst ein Drittel durch das Kühlrohr,

worauf beim gelinden Umschütteln die Flüssigkeit vorübergehend ein fuchsinrote Färbung annimmt. Unter Regulierung der Temp. zwischen 65—70° durch Eintauchen des Kolbens in kaltes oder heißes Wasser, fügt man nach etwa 10 Min. das zweite Drittel und nach weiteren 15 Min. den Rest des Chloroforms zu; in diesem Stadium soll öfters geschüttelt werden. Zum Schluß wird noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, dann leitet man durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf, bis kein Chloroform mehr übergeht. Man läßt nun etwas abkühlen und säuert die orange gefärbte alkalische Flüssigkeit vorsichtig mit verd. Schwefelsäure an, wobei sie farblos wird und leitet schließlich so lange Wasserdampf ein, bis mit dem Wasser keine Öltropfen mehr übergehen.

Das Destillat wird dann mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Schicht vom Wasser getrennt, worauf man die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad verdampft oder abdestilliert. Der Rückstand, der neben Salizylaldehyd unverändertes Phenol enthält, wird in einer kleinen Glasstöpselflasche mit dem doppelten Volum konz. käufl. Natriumbisulfitlösung kräftig durchgeschüttelt, wobei sich ein fester Brei der Bisulfitverbindung des Aldehyds abscheiden muß. Nach ½- oder 1stünd. Stehen filtriert man die abgeschiedenen Kristalle an der Saugpumpe ab, preßt sie fest zusammen und wäscht zur vollständigen Entfernung noch anhaftenden Phenols mehrere Male mit Alkohol und schließlich mit Äther nach. Die perlmutterglänzenden Blättchen werden dann in einem kleinen Rundkolben mit Steigrohr durch gelindes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad zersetzt. Nach dem Erkalten nimmt man den abgeschiedenen Salizylaldehyd mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und unterwirft den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden reinen Aldehyd der Destillation, wobei er bei 196° übergeht.

Ausbeute: 10—12 g.

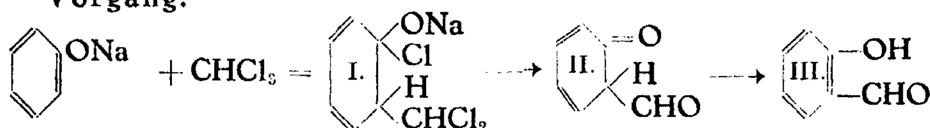
Der mit Wasserdampf nicht flüchtige p-Oxybenzaldehyd kristallisiert aus dem heiß filtrierten, mit Kochsalz gesättigten Rückstand der Wasserdampfdestillation öfters erst nach längerem Stehen aus. Äthert man nach dem Abfiltrieren das Filtrat aus, so erhält man noch eine weitere Menge, die gemeinsam mit der ersten durch Umkristallisation aus H_2O unter Zusatz von etwas schwefliger Säure gereinigt werden kann. F. 116°.

Ausbeute: 2—3 g.

Bemerkung: Das Präparat mißlingt, wenn das Phenolnatrium gleich zu Beginn auskristallisiert.

Eigenschaften: Farblose, intensiv riechende Flüssigkeit, Kp. 196°.

Vorgang:



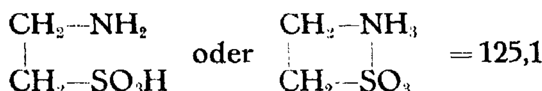
Wahrscheinlich erfolgt zunächst unter Aufhebung einer Doppelbindung Anlagerung des Chloroforms (I.), dann Abspaltung von NaCl und schließlich Umlagerung des hierbei entstehenden Ketons (II.) in den Salizylaldehyd (III.).

Literatur: G. 1937, 235.

Anschlußpräparat: Kumarin 163.

217. Taurin

Aminoäthylsulfosäure



Ausgangsstoffe:

25 g Äthanolamin,
175 ccm 48%ige Bromwasserstoffsäure (Präp. 191 i. I. Bd.),
60 ccm Azeton,
70 g Natriumsulfit, wasserfrei,
125 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
250 ccm Alkohol (vergällt),
Eis.

Geräte: Rundkolben 250, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung:

I. Aminoäthylbromid

25 g sauber fraktioniertes (Kp. 171°) Äthanolamin, das heute ein billiges Produkt der chemischen Industrie ist, werden unter guter Kühlung in 175 ccm eiskalter 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgelöst und dann 8 Std. am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz oder Baboblech gekocht. Nun destilliert man 150 ccm ab und versetzt den Rückstand noch warm mit 60 ccm Azeton. Es scheidet sich das HBr-Salz des Aminoäthylbromids kristallinisch aus. Es ist zwar noch mit etwas Äthanolaminhydrobromid verunreinigt, zur Weiterverarbeitung jedoch rein genug. Will man es weiter reinigen, so kann man aus Essigester umkristallisieren. F. 174—175° (korr.).

Ausbeute: 55—60 g.

II. Taurin

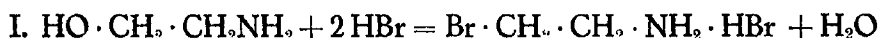
52 g des Körpers I werden mit 70 g wasserfreiem Natriumsulfit in 200 ccm Wasser 3 Std. am Rückflußkühler gekocht und an-

schließend auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft (am besten im Vakuum). Der Rückstand wird mit 125 ccm konz. Salzsäure versetzt, vom ausgeschiedenen NaCl abgesaugt, auf 50 ccm eingedampft und mit 200 ccm Alkohol versetzt. Hierdurch scheidet sich ein dicker Kristallbrei von Taurin aus, das noch mit etwas NaCl verunreinigt ist. Man kann es mit sehr wenig Wasser auswaschen oder aus verd. Alkohol umkristallisieren.

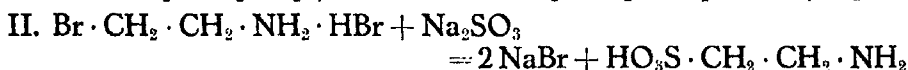
Ausbeute: Etwa 20 g.

Eigenschaften: Farblose, große monokline Prismen, in Alkohol unlöslich, in 15 T. kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Es schmilzt und zersetzt sich gegen 240°. Es reagiert neutral, wohl infolge innerer Salzbildung (Formel II S. 205).

Vorgang:



I. $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 + 2\,HBr = Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr + H_2O$



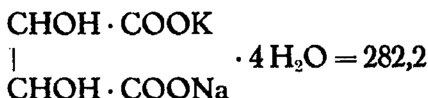
II. $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr + Na_2SO_3$
$= 2\,NaBr + HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Bemerkung: Das Taurin bildet in Verbindung mit Cholalsäure einen Hauptbestandteil der Ochsengalle. Ferner kommt es im Fleischextrakt vor.

Literatur: J. amer. chem. Soc. 1936, 58, 191.

218. Tartarus natronatus Kalium-Natrium tartaricum

Kalium-Natriumtartrat, Seignettesalz



$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOK \\ | \\ CHOH \cdot COONa \end{array} \cdot 4\,H_2O = 282{,}2$$

Ausgangsstoffe: 100 g Weinstein (Präp. 29 i. Band III),
etwa 76 g krist. Natriumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1—2 Tage (1/4).

Ausführung: In einer Porzellanschale übergießt man 100 g Kaliumbitartrat (Tartarus depuratus) mit 200 ccm Wasser und setzt langsam die Soda zu. Wenn die CO_2-Entwicklung nachläßt, erhitzt man auf dem Wasserbade und neutralisiert je nachdem durch Zusatz von Weinstein oder Soda. Allenfalls darf die Lösung ganz schwach alkalisch reagieren. Dann filtriert man und dampft zur Kristallisation ein. (Keine Salzhaut!) Enthält der Weinstein mehr als Spuren $Ca^{\cdot\cdot}$, so macht man mit Soda etwas stärker alkalisch und läßt die Lösung zwei Tage stehen, filtriert dann vom Kalzium-

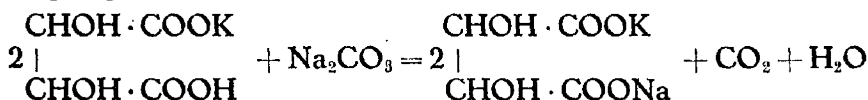
karbonat ab und neutralisiert mit reinem Weinstein. Man dampft so weit ein, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf ein kaltes Uhrglas gebracht Kristalle ausscheidet. Die Kristalle werden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wird weiter eingeengt. Aus der letzten, meist etwas gefärbten Mutterlauge, kann man durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wieder Kaliumbitartrat abscheiden.

Ausbeute: 130—140 g.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Säulen oder weißes Kristallpulver. Geschmack mild salzig bitterlich, kühlend. Löslich in 1,4 T. H_2O, fast unlöslich in Weingeist.

Prüfung: DAB. 6, S. 681.

Vorgang:

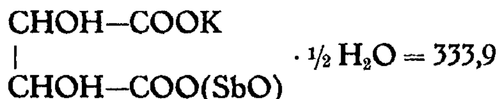


$$2\begin{array}{l}CHOH\cdot COOK\\ |\\ CHOH\cdot COOH\end{array} + Na_2CO_3 = 2\begin{array}{l}CHOH\cdot COOK\\ |\\ CHOH\cdot COONa\end{array} + CO_2 + H_2O$$

Literatur: H. I, 247; B. II, 498.

219. Tartarus stibiatus

Brechweinstein, Kaliumantimonyltartrat



$$\begin{array}{l}CHOH—COOK\\ |\\ CHOH—COO(SbO)\end{array} \cdot \tfrac{1}{2} H_2O = 333,9$$

und 220. Stibium oxydatum, Antimonoxyd

Ausgangsstoffe:

30—40 g Antimontrichlorid (Präp. 169 i. anorg. Teil) oder
25—30 g Algarothpulver (Präp. 170 i. anorg. Teil),
25 g Weinstein (Präp. 29 i. Band III).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung:

I. Darstellung von Antimonoxyd

Steht Algarothpulver zur Verfügung, so wäscht man dieses zunächst durch Dekantieren, dann auf der Nutsche mit Wasser bis zur annähernd neutralen Reaktion aus und digeriert dann in einer Porzellanschale mit so viel einer wäßrigen Natriumkarbonatlösung, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Darauf wäscht man den Niederschlag zunächst durch Dekantieren und dann auf der Nutsche aus, bis das

Waschwasser keine Cl-Reaktion mehr gibt, und trocknet das Antimonoxyd bei mäßiger Wärme.

Hat man kein Algarothpulver, so geht man vom Antimontrichlorid aus und stellt sich zunächst hieraus Algarothpulver her, das natürlich nicht getrocknet zu werden braucht.

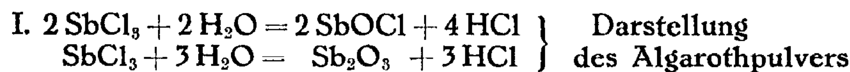
II. Darstellung von Brechweinstein

20 g Antimonoxyd und 25 g Weinstein werden in einer Porzellanschale mit 200 ccm Wasser übergossen und unter häufigem Umrühren und Ergänzen des verdampfenden Wassers so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist. Die Lösung wird heiß filtriert und bedeckt zur Kristallisation beiseitegestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und auf Ton oder zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Mutterlauge wird nochmals mit dem eventuell zuvor noch ungelöst gebliebenen Antimonoxyd erhitzt, durch Eindampfen konzentriert und wieder zur Kristallisation beiseitegestellt.

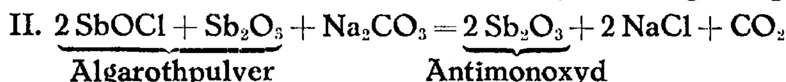
Ausbeute: Etwa 40—44 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 683.

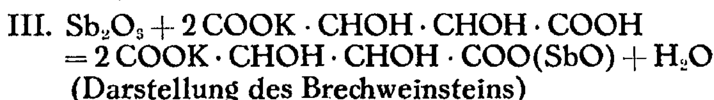
Vorgang:



I. $2\,SbCl_3 + 2\,H_2O = 2\,SbOCl + 4\,HCl$ } Darstellung
$SbCl_3 + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,HCl$ } des Algarothpulvers



II. $\underbrace{2\,SbOCl + Sb_2O_3}_{\text{Algarothpulver}} + Na_2CO_3 = \underbrace{2\,Sb_2O_3}_{\text{Antimonoxyd}} + 2\,NaCl + CO_2$



III. $Sb_2O_3 + 2\,COOK \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$
$= 2\,COOK \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COO(SbO) + H_2O$
(Darstellung des Brechweinsteins)

Literatur: B. II, 499.

221. Theobromino-Natrium aceticum

Theobrominnatriumazetat

[Agurin (E. W.)][1]



$C_7H_7NaO_2N_4 \cdot H_2O + CH_3COONa$

Gehalt rund 60% Theobromin

Ausgangsstoffe: 9 g Theobromin,
2,5 g Natriumhydroxyd,
6,8 g krist. Natriumazetat,
etwa 100 ccm Alkohol,
0,5 n-Salzsäure.

---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

Geräte: 5-ccm-Pipette und -Bürette, Meßkolben 100.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: In genau der gleichen Weise wie Theobromino Natr. salic. (Präp. 222), nur wird anstatt 8,0 g Natriumsalizylat 6,8 g Natriumazetat genommen.
Eigenschaften: Weißes, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in H_2O.
Prüfung und Gehaltsbestimmung: Wie bei Präp. 222 und Erg.-B. 5, S. 426.
Vorgang: Siehe Präp. 222 unter sinngemäßer Abänderung.
Literatur: H. I, 722.

222. Theobromino Natrium salicylicum

Theobrominnatriumsalizylat
[Diuretin (E. W.)][1]

$C_7H_7O_2N_4Na + C_6H_4(OH)COONa$
Gehalt annähernd 45% Theobromin

Ausgangsstoffe: 9 g Theobromin,
2,5 g Natriumhydroxyd,
8,0 g Natriumsalizylat,
etwa 100 ccm Alkohol (96%ig),
0,5 n-Salzsäure.

Geräte: 5-ccm-Pipette und -Bürette, Meßkolben 100.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: In einem Meßkolben 100 löst man 2,5 g reines Natriumhydroxyd in 2,5 ccm Wasser und füllt mit Alkohol (96%ig) auf 100 ccm auf. Die Mischung läßt man bis zur Klärung in gut verschlossenem Kölbchen stehen. In 5 ccm bestimmt man titrimetrisch mit 0,5 n-Salzsäure den NaOH-Gehalt (Dimethylaminoazobenzol als Indikator).

Zu einer Menge der Lösung, die 2 g NaOH enthält, gibt man in einer Porzellanschale 9,0 g Theobromin und 10 ccm Wasser, erwärmt zur Lösung des Theobromins, mischt eine Lösung von 8 g Natriumsalizylat in 7,5 ccm dest. Wasser zu, filtriert wenn nötig und dampft die Lösung zur Trockne ein. Die Salzmasse wird zu einem groben Pulver zerrieben und im Wassertrockenschrank getrocknet.
Ausbeute: 20 g.
Eigenschaften: Weißes, fast geruchloses Pulver von süßsalzigem, zugleich laugenhaftem Geschmack. Löslich in 1 T. H_2O,

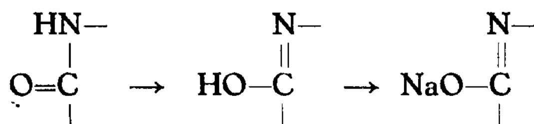
---

[1] Siehe Fußnote S. 2.

leichter beim Erwärmen. Wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier und wird nach dem Ansäuern mit verd. Essigsäure durch Eisenchloridlösung violett gefärbt.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 686 bzw. Nachtrag S. 10.

Vorgang: I. Zunächst wird das eine durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom des Theobromins mit Hilfe der Natronlauge durch Na ersetzt. Es handelt sich hierbei nicht um eine Salzbildung, wie z. B. bei der Neutralisation von HCl oder CH_3COOH, sondern um eine „Enolatbildung", wobei eine Verschiebung eines zunächst am N sitzenden H-Atoms zum O stattfindet



und dann erst ein Ersatz dieses OH-Wasserstoffs erfolgt.

II. Durch das gemeinsame Eindampfen mit Natrium salicylicum wird keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemisch aus Theobromin-Na und Na-Salizylat erzeugt.

Literatur: H. I, 721.

223. Thiosinamin

Allylthioharnstoff



$C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH_2 = 116$

Ausgangsstoffe: 8 g Allylsenföl (Präp. 194),
30 ccm Ammoniakflüssigkeit (20%ig),
etwas Essigester (Präp. 27),
etwas Benzol.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man schüttelt in einem Rundkölbchen das Senföl mit dem Ammoniak und erwärmt gelinde, bis sich eine homogene Lösung gebildet hat. Dann wird ein Stopfen mit Glasrohr und einer Kapillare aufgesetzt und an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch gelindes Erwärmen im Wasserbad wird die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand vollends getrocknet. Dann zieht man mit einer Mischung von Essigester und Benzol am Rückflußkühler aus, filtriert ab und läßt kristallisieren. Die Kristalle werden abgesaugt, die Mutterlauge eingeengt und mit einem Kristall geimpft.

Ausbeute: 7,5—8,5 g.

Eigenschaften: Farblose, schwach lauchartig riechende Kristalle. F. 78°. Löslich in etwa 30 T. kaltem H_2O, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Vorgang: $C_3H_5NCS + NH_3 = C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH_2$

Literatur: F. 288.

224. Traubensäure

(Racem. Weinsäure)

225. Mesoweinsäure

(i-Weinsäure)



$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH + H_2O = 168{,}1$

Ausgangsstoffe: 50 g Weinsäure (Präp. 28 i. Teil III),
180 g Kalihydrat,
40 g Bleiazetat (Präp. 208),
30 g Eisessig,
etwa 50 ccm Azeton.

Geräte: Rundkolben 500, Steigrohr, Sandbad, Saugflasche 100, 500, kleine und mittlere Nutsche, Becherglas 1000, H_2S-Kipp.

Dauer: Etwa 2—3 Tage (1).

Ausführung:

I. Traubensäure

50 g Weinsäure werden in 200 ccm Wasser kalt gelöst, dann 180 g Kalihydrat portionsweise unter zeitweiligem Kühlen zugegeben und die Lösung am Steigrohr auf dem Sandbade mit Siedestäbchen etwa 4 Std. bzw. so lange erhitzt, bis eine erkaltete und nötigenfalls filtrierte Probe der Lösung keine oder nur noch eine sehr geringe optische Drehung zeigt. Die Flüssigkeit wird dann auf etwa 750 verdünnt und unter zeitweiligem Kühlen so lange vorsichtig mit konz. Salpetersäure versetzt, bis Methylorange nach Rot umschlägt. Über Nacht scheidet sich saures, traubensaures Kalium aus, das abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird auf Mesoweinsäure weiterverarbeitet.

Ausbeute: Etwa 35 g saures Kaliumsalz.

Gewinnung der freien Traubensäure: Das getrocknete und gewogene K-Salz wird mit der berechneten Menge wäßriger Überchlorsäure (1 g entspricht 0,53 g $HClO_4$; da die $HClO_4$ meist 40%ig ist, entsprechend mehr) auf dem Wasserbade unter öfterem Um-

schütteln ½ Std. lang erwärmt, nach dem Abkühlen vom Kaliumperchlorat durch Dekantieren getrennt, abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Kristallisation eingeengt.

Ausbeute: Etwa 20—25 g Traubensäure.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, leicht löslich in H_2O, schwerer in Alkohol, aus dem die Säure umkristallisiert werden kann. F. (wasserfrei) 204—206°.

Vorgang: Durch Kochen mit Lauge wird die r-Weinsäure zum Teil razemisiert (= Traubensäure), zum Teil in die nicht spaltbare Mesoweinsäure übergeführt.

II. Mesoweinsäure

Das Filtrat vom sauren traubensaurem Kaliumsalz (siehe oben) wird mit 30 ccm Eisessig versetzt und unter Rühren eine Lösung von 40 g Bleiazetat in 150 ccm Wasser langsam eingegossen. Die Fällung ballt sich bald zusammen. Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert, schließlich der Niederschlag abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Alsdann wird er wieder in 300 ccm Wasser gut aufgeschlemmt und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abdekantiert, abgesaugt, ausgewaschen. Das klare Filtrat wird zunächst auf dem Drahtnetze, dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und die trockne Kristallmasse mehrmals mit 10—20 ccm Azeton heiß ausgezogen. Die Azetonlösung hinterläßt beim Verdunsten und Kratzen der Glaswandung einen Kristallbrei von Mesoweinsäure, der mit einigen Kubikzentimetern absol. Alkohol verrieben und abgesaugt wird.

Ausbeute: 10—15 g.

Eigenschaften: Farblose, leicht in H_2O lösliche Kristalle, F. (wasserfrei) 140—143°.

Vorgang: Siehe auch bei Traubensäure. Die Reinigung der Mesoweinsäure ist schwierig und gelingt noch am besten über das mesoweinsaure Bleisalz, das dann mit H_2S zerlegt wird.

Literatur: V. 1937, II, 150.

226. Tribromphenol



$C_6H_2Br_3OH = 330{,}9$

Ausgangsstoffe: 30 g Phenol (Präp. 198),
100 g Eisessig,
150 g Brom,
Eis.

Geräte: Rundkolben 250, Tropftrichter, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Ein Rundkolben (250) wird mit einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen versehen. Durch die eine Bohrung führt ein Tropfentrichter (möglichst mit Tropfenzähler) und durch die andere der kürzere Schenkel eines zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohres, das am längeren Ende mit einer alten 100-ccm-Pipette oder einem Trichter verbunden ist. Die Pipette oder der Trichter taucht 1—2 mm in 100 ccm Wasser ein, das sich in einem weiten Becherglase befindet.

In dem trocknen Rundkolben löst man 30 g geschmolzenes Phenol in 100 g Eisessig, setzt den Kolben in ein Wasserbad mit kaltem Wasser und setzt den Stopfen mit Tropftrichter usw. auf. Unter stetem Umschwenken und Kühlung läßt man im Verlaufe einer Std. 150 g Brom langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe bleibt das Gemisch noch etwa eine Std. bei gewöhnlicher Temp. stehen. Dann wird der Kolben auf dem Wasserbade langsam erhitzt, bis kein HBr mehr übergeht. Das vorgelegte Becherglas wird dabei gekühlt. Alsdann wird der Kolbeninhalt in 1 l Eiswasser gegossen und das erstarrte Bromphenol nach einiger Zeit abgesaugt (Filtrat ist auf $CaBr_2$ zu verarbeiten; siehe Bemerkungen), mit Wasser essigsäurefrei gewaschen und bei 40—50° getrocknet.

Ausbeute: 90—100 g.

Eigenschaften: Aus verd. Alkohol haarfeine, lange Nadeln, F. 95°, kaum löslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol, leicht destillierbar.

Vorgang: $C_6H_5OH + 6\,Br = C_6H_2(Br_3)OH + 3\,HBr$

Bemerkung: Die bei der Darstellung als Nebenprodukt erhaltene Bromwasserstoffsäure wird einige Zeit mit einer Messerspitze voll rotem Phosphor stehengelassen und nach vollständiger Entfärbung fraktioniert destilliert, wobei nur die zwischen 124 und 126° übergehende Fraktion aufgefangen wird. Sie stellt eine 44- bis 46%ige Säure dar. Ausbeute etwa 160 g.

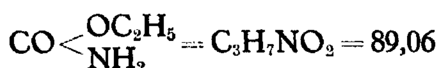
Das essigsaure Waschwasser vom Bromphenol (siehe Hinweis im Text) wird mit Kalziumkarbonat neutralisiert, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird in einem Tontiegel einige Zeit geglüht, mit Wasser ausgezogen, filtriert und das Filtrat zur Trockne oder zur Kristallisation eingedampft. Auf diese Weise können etwa 60—70 g Kalziumbromid gewonnen werden.

Literatur: Schw. 180.

Anschlußpräparat: Bism. tribromphenylicum (Präp. 78).

227. Urethan

Äthylurethan, Carbaminsäureäthylester

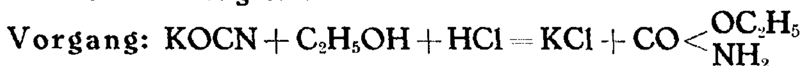


$$CO<^{OC_2H_5}_{NH_2} = C_3H_7NO_2 = 89{,}06$$

Ausgangsstoffe:

20 g Kaliumzyanat (KOCN) (Präp. 43 i. anorg. Teil),
50 ccm alkoholische Salzsäure,
50 ccm Äther,
50%iger Alkohol,
Bariumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 100, kleine Nutsche.
Dauer: 2 Tage (1/4).
Ausführung: Man löst das Kaliumzyanat in der gerade hinreichenden Menge warmen 50%igen Alkohols und fügt die klare, nötigenfalls filtrierte Lösung zu 50 ccm mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol. Man läßt die Mischung einen Tag lang stehen, neutralisiert den Überschuß von Salzsäure mit Bariumkarbonat, saugt ab und dampft die Hauptmenge des Alkohols ab. Den Rest läßt man bis zur vollständigen Trockenheit des Rückstandes im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium eindunsten. Dem Rückstand wird alsdann durch Extraktion mittels Äther das Urethan entzogen, die Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Eventuell kann aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert werden.
Ausbeute: 12—13 g.
Eigenschaften: Farblose Blättchen, F. 49—50°, Kp. 180°. Sehr leicht löslich in H_2O, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin.

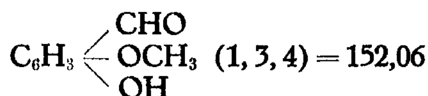


Vorgang: $KOCN + C_2H_5OH + HCl = KCl + CO<^{OC_2H_5}_{NH_2}$

Literatur: V. 1937, 209.

228. Vanillin

Methylprotokatechualdehyd



$$C_6H_3 \begin{cases} CHO \\ OCH_3 \\ OH \end{cases} (1, 3, 4) = 152{,}06$$

Ausgangsstoffe: 54 g Nitrosodimethylanilin (bei Präp. 120),
25 g Guajakol (Präp. 136),
33 g Formaldehydlösung (40%ig),

225 ccm Methylalkohol,
250 ccm Benzol,
Salzsäuregas (Präp. 189 i. anorg. Teil).

Geräte: Weithalsiger Rundkolben 500, 2 Tropftrichter, Kugelkühler, Rührwerk, Destillierkolben 500, Scheidetrichter 1000.

Dauer: 1 Tag.

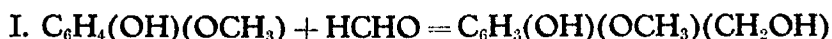
Ausführung: Man sättigt in einem weithalsigen Rundkolben (500) 50 ccm Methylalkohol mit Salzsäuregas, verdünnt dann mit 50 ccm reinem Methylalkohol und versetzt mit 54 g Nitrosodimethylanilin bzw. entsprechend mehr des salzsauren Salzes. Nun verschließt man den Kolben mit einem vierfach durchbohrten Korkstopfen. Durch eine Öffnung geht eine Rührvorrichtung, durch die zweite ein Rückflußkühler und durch die dritte und vierte je ein Tropftrichter. Der Kolben steht auf einem Wasserbad, das zunächst nicht angeheizt wird. Man stellt den Rührer an und läßt gleichzeitig durch den einen Tropftrichter eine Lösung von 25 g Guajakol in 75 ccm Methylalkohol und durch den anderen eine Mischung von 33 g Formaldehydlösung und 50 ccm Methylalkohol langsam zufließen. Wenn alles zugegeben ist, entfernt man die Tropftrichter und leitet unter weiterem Rühren durch die eine freigewordene Öffnung mittels eines Glasrohres Salzsäuregas ein und erhöht gleichzeitig die Temp. bis auf 70°. Diese mißt man mittels eines durch die zweite Öffnung geführten Thermometers. Nach 1½—2 Std. ist die Umsetzung zu Ende. Man läßt erkalten, gießt in 500 ccm Wasser, destilliert den Methylalkohol ab und schüttelt das Vanillin mit 250 ccm Reinbenzol aus. Es bleibt beim Verdampfen des Benzols zurück. Aus der sauren wäßrigen Lösung kann man mit verd. Natronlauge p-Amido-dimethylanilin ausfällen. Das Rohvanillin (etwa 23—25 g) wird in der zwanzigfachen Menge Wasser bei 70 bis 80° gelöst, durch halbstündiges Erwärmen mit metallfreier Tierkohle entfärbt, filtriert, zur Kristallisation beiseitegestellt, abgenutscht und bei 40° auf Ton getrocknet. Eventuell noch mehrmals umzukristallisieren, bis geruchsrein.

Ausbeute: Etwa 15 g, ganz rein 12—13 g.

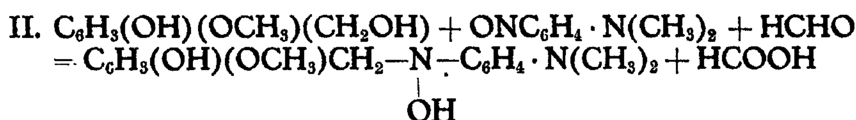
Eigenschaften: Feine, weiße oder schwach gelblich gefärbte Nadeln von vanilleartigem Geruch. Löslich in etwa 100 T. kaltem, in etwa 20 T. warmem Wasser (75—80°), sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol sowie in Laugen. F. 81—82°.

Prüfung: DAB. 6, S. 745.

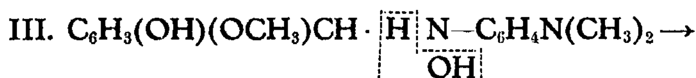
Vorgang:



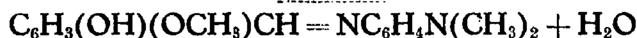
I. $C_6H_4(OH)(OCH_3) + HCHO = C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2OH)$



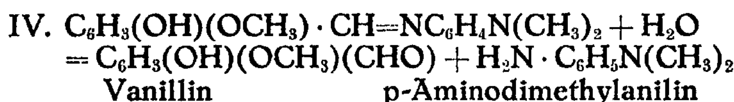
$$\text{II. } C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2OH) + ONC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HCHO$$
$$= C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}{-}C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HCOOH$$



$$\text{III. } C_6H_3(OH)(OCH_3)CH \cdot \boxed{H}\, N{-}C_6H_4N(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\boxed{OH}$$



$$C_6H_3(OH)(OCH_3)CH = NC_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O$$



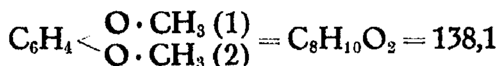
$$\text{IV. } C_6H_3(OH)(OCH_3) \cdot CH{=}NC_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O$$
$$= C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO) + H_2N \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$$

Vanillin p-Aminodimethylanilin

Literatur: Schw. 283.

229. Veratrol[1]

1,2-Dimethoxy-benzol



$$C_6H_4 < \begin{matrix} O \cdot CH_3\ (1) \\ O \cdot CH_3\ (2) \end{matrix} = C_8H_{10}O_2 = 138{,}1$$

Ausgangsstoffe: 22 g Brenzkatechin,
40 ccm Dimethylsulfat,
250 ccm Äther,
100 ccm 20%ige Natronlauge.

Geräte: Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 50.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: 22 g Brenzkatechin werden in 100 ccm 20%iger Natronlauge gelöst und zu der sich rasch braun färbenden Lösung 40 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt, worauf man die Flüssigkeit kräftig (am besten in einem Scheidetrichter unter öfterem Lüften des Stopfens) schüttelt. Hierbei tritt Erwärmung ein. Nach dem Erkalten zieht man das gebildete Veratrol mit Äther aus und trocknet die ätherische Lösung mit Chlorkalzium. Der Ätherrückstand wird zur Reinigung destilliert (Kp. 203—204°). Man erhält so das Veratrol in Form von langen weißen Nadeln.

Ausbeute: Etwa 18 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom F. = 21°. Löslich in Petroläther und anderen organischen Lösungsmitteln.

Vorgang: Brenzkatechin wird durch Dimethylsulfat in alkalischer

---

[1] Zur quantitativen kolorimetrischen Milchsäurebestimmung nach Mendel-Goldschneider, s. Rojahn, Kurze Anleitung zur chem. Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäzes. 2. Aufl., 1935, S. 31. Deutscher Apothekerverlag, Berlin W 15.

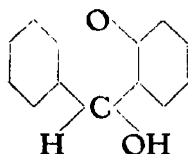
Lösung methyliert, wobei nur die eine CH_3-Gruppe des Dimethylsulfats ausgenützt wird (s. Präp. 56).



$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,(CH_3)_2SO_4 = C_6H_4(OCH_3)_2 + 2\,(CH_3)HSO_4$$

Literatur: Ann. d. Chem.

230. Xanthydrol[1]





$= C_{13}H_{10}O_2 = 198,1$

Ausgangsstoffe: 100 g Salol (Phenyl. salicylic., Präp. 204),
125 ccm 5%ige Natronlauge,
75 ccm Methylalkohol,
500 ccm Alkohol (vergällt),
45 g Natronhydrat,
12—15 g Zinkstaub.

Geräte: Fraktionierkolben 250, mit 1 cm weitem, 20—25 cm langem Ableitungsrohr, Rund- oder Stehkolben 1000, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche, 2 Thermometer, Filtrierstutzen 2000.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung:

I. Xanthon

Der Fraktionierkolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den zwei Thermometer geführt werden, eins bis auf den Boden des Kolbens, eins bis gerade unter den Ansatz. Der Kolben wird mit dem Salol auf dem Baboblech erhitzt. Sobald die Temp. der Flüssigkeit 275—285° erreicht hat, beginnt Phenol überzudestillieren. Das Erhitzen muß so reguliert werden, daß die Temp. der Dämpfe unterhalb 170° gehalten wird und in keinem Falle über 175° steigt. Unter Einhaltung dieser Bedingungen gehen etwa 3—5 Tr. Phenol pro Min. über. Die Temp. steigt allmählich an und erreicht nach 6—7 Std. 350—355°, alsdann hört die Destillation des Phenols nahezu auf. Das Gewicht des Destillates beträgt etwa 50 g. Nun wird die Vorlage gewechselt, das untere Thermometer aus der Flüssigkeit gezogen und der Kolbeninhalt so schnell wie möglich mit freier Flamme (Hände schützen!) abdestilliert, bis der teerige Rückstand zu schäumen beginnt. Gegen Ende der Destillation nehmen

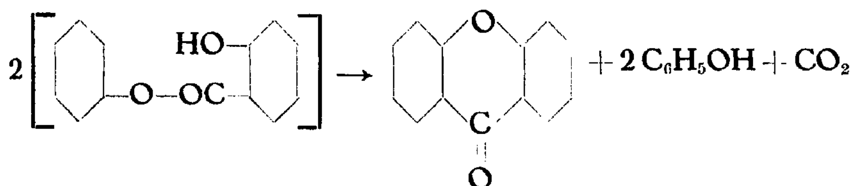
[1] Zur Harnstoffbestimmung.

die Dämpfe eine dunkelgelbe Färbung mit grünlicher Fluoreszenz an. Das Destillat wiegt etwa 30—35 g. Es wird noch in geschmolzenem Zustand zum Abkühlen in eine kalte Schale gegeben, in einem Mörser mit 25 ccm 5%iger Natronlauge zerrieben und dann mit 100 ccm dieser Lauge 10—15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Xanthon abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und getrocknet. Eine geringe Menge einer niedrig schmelzenden Verunreinigung wird entfernt, indem man das Produkt 10—15 Min. mit 50 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt, abkühlt, filtriert und mit 25 ccm Methylalkohol nachwäscht. Aus dem Filtrat können durch Eindampfen noch einige Gramm des Körpers wiedergewonnen werden. Das gereinigte Xanthon schmilzt bei 170—172° und ist für die Weiterverarbeitung rein genug. Soll es weiter gereinigt werden, so kann es aus 20 T. 95%igem Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Blaßgelbe Nadeln, F. 173—174°, löslich in Alkohol.

Vorgang:



Literatur: Ann. d. Chem. 1889, **254**, 279.

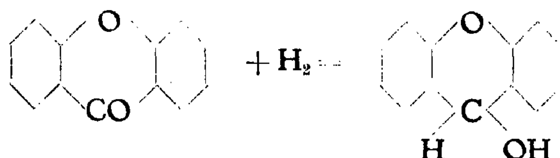
II. Xanthydrol

In einem Rund- oder Stehkolben (1000) werden 45 g Ätznatron in 500 ccm Alkohol gelöst und in die kochend heiße Lösung 12 g Xanthon und dann unter Umschütteln in kleinen Anteilen etwa 12—15 g Zinkstaub eingetragen. Nun wird eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, dann das überschüssige Zink abgesaugt und das Filtrat in ein Liter kaltes dest. Wasser eingegossen, wodurch das Xanthydrol ausgefällt wird. Nach einigen Std. wird abgesaugt und mit Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen. Getrocknet wird auf Ton bei 40—50°. Das Xanthydrol ist praktisch rein (F. 121—123°).

Ausbeute: 10—11 g.

Eigenschaften: Schwach gelblich gefärbte Kriställchen. F. 124°. In trocknem Zustande nicht besonders gut haltbar. Es wird empfohlen, es unter Alkohol aufzubewahren.

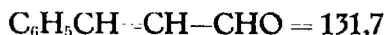
Vorgang:



Literatur: Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, **26**, 1276.

231. Zimtaldehyd

Phenylakrylaldehyd



$C_6H_5CH{=}CH{-}CHO = 131{,}7$

Ausgangsstoffe: 20 g Benzaldehyd (Präp. 66),
40 g Azetaldehyd (Präp. 58),
2 g Natriumhydroxyd,
500 g Kochsalz,
500 ccm Äther.

Geräte: Glasstöpselflasche 2000, Scheidetrichter 1000, Vakuumdestillationsvorrichtung mit 75-ccm-Kolben.

Dauer: 10 Tage (1/2).

Ausführung: 20 g Benzaldehyd werden mit 40 g Azetaldehyd und 1800 ccm Wasser, in dem 2 g Natriumhydroxyd gelöst sind, gemischt. Das Gemisch läßt man unter öfterem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei etwa 30° 8—10 Tage stehen. Alsdann wird nach Zusatz von etwa 500 g Kochsalz mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird fortlaufend abdestilliert und immer wieder zum Ausschütteln benutzt. Schließlich wird die ätherische Lösung konzentriert, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei etwa 130° geht unter 30—40 mm Druck nahezu reiner Zimtaldehyd über. Im Kolben verbleiben größere Mengen Aldehydharz.

Ausbeute: 6—10 g.

Eigenschaften: Hellgelbes Öl, Kp_{20} · 128—130°, unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. $D_{20} = 1{,}0497$. Geht durch Oxydation in Zimtsäure über. Zimtaldehyd ist der Hauptbestandteil des Zimtöls.

Vorgang:



$$C_6H_5 \cdot CH\,\boxed{O + H_2}\,HC \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$

Die Kondensation unter H_2O-Austritt wird durch die Natronlauge bewirkt, wobei jedoch eine teilweise Verharzung nicht zu vermeiden ist.

Literatur: V. II, 500; E. II, 148.

232. Zincum aceticum

Zinkazetat



$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2\,H_2O = 219{,}5$

Ausgangsstoffe: 30 g Zinkoxyd (Fe-frei),
160 g verd. Essigsäure (30%ig).

Geräte: Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Zinkoxyd wird mit 75 ccm Wasser und 160 g verd. Essigsäure (Acid. acetic. dilut. DAB.) unter Zusatz einiger Stückchen Zinkblech oder granuliertem Zink (um etwa vorhandenes Pb abzuscheiden) auf dem Wasserbad einen halben Tag unter Ersatz des verdampfenden Wassers erwärmt und die Lösung heiß filtriert. Am nächsten Tage saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab, dampft die Mutterlauge nach Zusatz von wenig Essigsäure auf die Hälfte ein und läßt wieder kristallisieren. Die Kristalle werden auf Ton oder Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. Wird zu weit eingedampft, dann entsteht ein Salz mit geringerem Wassergehalt oder infolge Verlustes von Essigsäure basische Salze.

Ausbeute: 70—80 g.

Eigenschaften: Weiße, glänzende, fettig anzufühlende, schwach nach Essigsäure riechende Blättchen. Löslich in 3 T. kaltem, 1,5 T. siedendem H_2O, in 36 T. kaltem oder 2 T. siedendem Weingeist (90%ig). Es kann daher auch hieraus umkristallisiert werden.

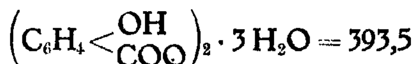
Prüfung: Erg.-B. S. 468.

Vorgang: $2\,CH_3COOH + ZnO = (CH_3COO)_2Zn + H_2O$

Literatur: H. II, 978.

233. Zincum salicylicum

Zinksalizylat



$\left(C_6H_4<^{OH}_{COO}\right)_2 \cdot 3\,H_2O = 393{,}5$

Ausgangsstoffe: 29 g Zinksulfat,
34 g Natriumsalizylat.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

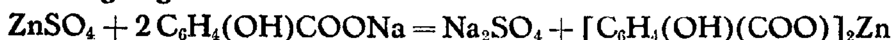
Ausführung: Das Zinksulfat wird heiß in 80 ccm Wasser gelöst und die heiße Lösung mit einer warmen Lösung des Natriumsalizylats in 45 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird bis zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Zink-

salizylat aus. Es wird abgesaugt, mit etwa 25 ccm kaltem Wasser nachgewaschen und aus möglichst wenig heißem Wasser umkristallisiert. Eisen muß peinlichst ferngehalten werden.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Nadeln, Geschmack süßlich-metallisch. Löslich in 25 T. kaltem H_2O, 4 T. Weingeist und 36 T. Äther.

Vorgang:



$$ZnSO_4 + 2\,C_6H_4(OH)COONa = Na_2SO_4 + [C_6H_4(OH)(COO)]_2Zn$$

Literatur: H. II, 989.

234. Zincum stearinicum

Zinkstearat



$$Zn(C_{17}H_{35}COO)_2 = 629{,}9$$

Ausgangsstoffe: 14,4 g Zinksulfat,
32,3 g Kaliumstearat.

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst 32,3 g Kaliumstearat in etwa 400 ccm Wasser und versetzt die nötigenfalls filtrierte Lösung unter Rühren mit einer Lösung von 14,4 g Zinksulfat in 25 ccm Wasser. Der Niederschlag wird auf der Nutsche mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit sulfatfrei ist. Trocknen bei Zimmertemp.

Ausbeute: Etwa 31 g.

Eigenschaften: Weißes geschmackloses Pulver, unlöslich in H_2O, Weingeist und Äther.

Vorgang:



$$2\,C_{17}H_{35}COOK + ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O = Zn(C_{17}H_{35}COO)_2 + K_2SO_4$$

Literatur: H. II, 990.

235. Zincum sulfocarbolicum

Zincum p-phenolsulfonicum, p-phenolsulfosaures Zink



$$[C_6H_4(OH)SO_3]_2Zn + 7\,H_2O = 537{,}7$$

Ausgangsstoffe: 50 g Phenol (Präp. 198),
58 g konz. Schwefelsäure (Spez. Gew. 1,84),
84,5 g Zinksulfat.

Geräte: Rundkolben 200, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

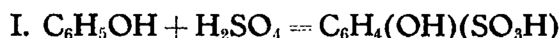
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Phenol wird mit der Schwefelsäure in einem Rund- oder Stehkolben (200) 5—6 Std. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt unter Umrühren in eine heiße Lösung von 84,5 g Zinksulfat in 58 ccm Wasser gegossen. Die Lösung scheidet beim Erkalten das p-phenolsulfosaure Zink aus und erstarrt endlich zu einem Kristallbrei, den man absaugt und aus höchstens der gleichen Menge Wasser umkristallisiert. Nachzuwaschen mit sehr wenig kaltem Wasser. Mutterlauge einengen.

Ausbeute: 80—100 g.

Eigenschaften: Glänzende, farblose oder schwach rötliche Kristallblättchen, die geruchlos oder höchstens ganz schwach nach Phenol riechen, an der Luft verwittern. Löslich in 2 T. H_2O und in 3 T. Alkohol. Die Lösungen röten Lackmuspapier schwach. Lösung darf durch Bariumchloridlösung höchstens opalisierend getrübt werden (SO_4'').

Vorgang:


I. $C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_4(OH)(SO_3H)$


II. $2\,C_6H_4(OH)SO_3H + ZnSO_4 = [C_6H_4(OH)(SO_3)]_2Zn + H_2SO_4$

Literatur: J. Pharm. Soc. of Japan 1924, **505**, 11; H. II, 388.

236. Zincum valerianicum

Zinkvalerianat, baldriansaures Zink


$(C_4H_9COO)_2Zn \cdot 2\,H_2O = 303$

Ausgangsstoffe: 8 g reines Zinkoxyd,
24 g Baldriansäure (Präp. 14),
etwas Weingeist.

Geräte: Kleine Saugflasche, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man reibt das Zinkoxyd mit Weingeist zu einem gleichmäßigen Brei an, mischt die Baldriansäure hinzu und läßt die Mischung unter häufigem Umrühren einige Zeit bei mäßiger Wärme stehen, bis die Masse kristallinisch geworden ist. Dann löst man das Zinkvalerianat in einer Mischung von 2 Vol. Weingeist (90 Vol.-%) und 1 Vol. Wasser unter Erwärmen auf höchstens 70° und filtriert die Lösung. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgenutscht, mit wenig verd. Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. Die Mutterlauge gibt bei mäßiger Wärme weiter eingedunstet noch eine weitere Menge des Salzes.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Kleine, weiße, glänzende, etwas fettig anzufühlende Kristallschuppen. Geruch schwach nach Baldriansäure, Geschmack etwas zusammenziehend. Löslich in 90 T. H_2O, in 40 T. Weingeist, unlöslich in Äther.

Prüfung: Erg.-B. S. 472.

Vorgang: $2\,C_4H_9COOH + ZnO = (C_4H_9COO)_2Zn + H_2O$

Literatur: H. II, 993.

Alphabetisches Sachregister

Pharmazeutische Bezeichnungen
bzw. bei den übrigen Stoffen die Hauptbezeichnungen sind fett gedruckt.
Die Zahlen geben die Seitenzahlen an.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.